

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BÜKÜLMÜŞ-ÇEKİRDEKLİ MESOGENLERİN YAPI VE SIVI  
KRİSTAL ÖZELLİKLERİNİN KUANTUM MEKANİKSEL  
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**NIKOLAOS SARIYANIDI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
PROF. DR. ZEKİYE ÇINAR**

**İSTANBUL, 2013**

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BÜKÜLMÜŞ-ÇEKİRDEKLİ MESOGENLERİN YAPI VE SIVI  
KRİSTAL ÖZELLİKLERİNİN KUANTUM MEKANİKSEL  
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**NİKOLAOS SARIYANİDİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
PROF. DR. ZEKİYE ÇINAR**

**İSTANBUL, 2013**

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BÜKÜLMÜŞ-ÇEKİRDEKLİ MESOGENLERİN YAPI VE SIVI**  
**KRİSTAL ÖZELLİKLERİNİN KUANTUM MEKANİKSEL**  
**YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Nikolaos SARIYANİDİ tarafından hazırlanan tez çalışması 20/03/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Prof. Dr. Zekiye ÇINAR  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Zekiye ÇINAR  
Yıldız Teknik Üniversitesi

---

Prof. Dr. Yurdun FIRAT  
Marmara Üniversitesi

---

Prof. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

---

## ÖNSÖZ

---

Bu çalışmada Bükülmüş-Çekirdekli mesogenlerin yapı ve sıvı kristal özelliklerinin Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle İncelenmesi yapılmıştır.

Çalışma sırasında gösterdiği büyük katkılardan dolayı çalışma arkadaşım Araş. Gör. Ümit Nazlı Türkten'e teşekkür ederim. Gösterdiği ilgi ve yardımlardan dolayı Yrd. Doç. Dr. Hale Ocak'a teşekkür ederim.

Tezimin oluşumu sırasında derin bilgi birikimi ile çalışmalarımın her aşamasında bana yol gösteren danışman Hocam Prof. Dr. Zekiye Çınar'a gönülden teşekkür ederim.

Maddi, manevi hiçbir desteğini benden esirgemeyen ve her zaman yanımda olan kardeşime, anneme, aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Mart, 2013

Nikolaos SARIYANİDİ

## İÇİNDEKİLER

---

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ .....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xi
ÖZET .....	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	3
1.3 Bulgular .....	4
BÖLÜM 2	
SIVI KRİSTALLER .....	5
2.1 Tarihçesi ve Gelişimi .....	5
2.2. Genel Bilgi .....	6
2.3. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması .....	8
2.3.1 Liyotropik Sıvı Kristaller .....	8
2.3.2 Polimerik Sıvı Kristaller .....	8
2.3.3 Termotropik Sıvı Kristaller.....	9
2.3.3.1 Nematik Fazlar.....	10
2.3.3.2 Kolesterik Fazlar .....	11
2.3.3.3 Simektik Fazlar .....	12
2.3.4 Diskotik Sıvı Kristaller .....	13
2.3.4.1. Kolumnar Faz .....	14
2.3.4.2. Nematik Diskotik Fazlar .....	14

2.4 Sıvı Kristallerin Yapı ve Özellik İlişkisi.....	15
2.4.1 Çekirdek Yapısı .....	16
2.4.2 Sıvı Kristallerde Uç Gruplar .....	17
2.4.3 Sıvı Kristallerde Bağlayıcı Gruplar .....	17
2.4.4 Sıvı Kristallerde Düzlemsel Substitüentler.....	18
<b>BÖLÜM 3</b>	
<b>BÜKÜLMÜŞ-ÇEKİRDEKLİ SIVI KRİSTALLER .....</b>	<b>19</b>
3.1 Genel Bilgi.....	19
3.2 Bükülmüş-Çekirdekli (Muz-Şekilli) Sıvı Kristal Moleküllerin Faz Yapısı....	20
3.3 Bükülmüş-Çekirdekli Sıvı Kristallerin Fazları .....	23
3.4 Bükülmüş-Çekirdekli (Muz Şekilli) Sıvı Kristallerin Yapısı .....	28
3.4.1. Merkezi Çekirdek Birimler .....	29
3.4.2. Bağlayıcı Gruplar.....	29
3.4.3. Yan substitüentler .....	31
3.4.4 .Uç Zincirler.....	32
<b>BÖLÜM 4</b>	
<b>HESAPSAL YÖNTEMLER.....</b>	<b>34</b>
4.1 Moleküler Mekanik Yöntemleri .....	34
4.1.1 Giriş .....	34
4.1.2 Moleküler Mekanik Kuvvet Alanı .....	38
4.2 Elektronik Yapı Yöntemleri.....	41
4.2.1 Giriş .....	41
4.2.1.1 Schrödinger Denklemi .....	42
4.2.1.2.Born-Oppenheimer Yaklaşımı .....	43
4.2.1.3. Varyasyon Teoremi.....	45
4.2.1.4 Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu (LCAO).....	45
4.2.2 Hartree-Fock Alan Teorisi, HF-SCF Yöntemi .....	47
4.2.2.1 Hartree-Fock Eşitlikleri .....	47
4.2.2.2 Toplam Elektronik Enerji .....	48
4.2.2.3 Kısıtlanmış ve Kısıtlanmamış Hartree Fock .....	49
4.2.3 Yarı-ampirik Yöntemler .....	50
4.2.4. Ab initio Yöntemler .....	51
4.2.5 Yoğunluk Fonksiyoneli Yöntemleri (DFT).....	52
4.2.5.1 Spin Polarize DFT .....	56
4.2.5.2 Değişim Korelasyon Fonksiyoneli.....	56
4.2.5.3 Gradyen düzeltmeli fonksiyoneller/Bölgesel yoğunluk yaklaşımı .....	58
4.2.5.4 Hibridize Hartree-Fock .....	58
4.2.5.5 Temel Setler .....	60
<b>BÖLÜM 5</b>	
<b>KURAMSAL ÇALIŞMA .....</b>	<b>63</b>
5.1 Giriş .....	63

5.2 Kuramsal Yöntemler .....	64
5.2.1. Moleküler Mekanik Hesaplamaları .....	64
5.2.2 Moleküler Orbital Hesaplamaları .....	64
5.2.2.1 Programların Çalışma Esası .....	64
5.2.2.2 Z-Matrisi .....	64
5.3 Hesaplamalar .....	66
5.4 İncelenen sıvı kristal molekülleri.....	66
5.4.1 Pbis-n-BB Serisi .....	67
5.4.2 X-Pbis1BB Serisi.....	68
5.4.3 X-Pbis4BB-2 Serisi.....	68
5.4.4 X-Pbis5BB serisi.....	69
5.4.5 X-Pbis8BB-3,7 Serisi.....	69
5.5. Substitüentlerin Hacmi ve Elektronegativite Değerleri .....	70
5.6 Bükülme Açısı .....	71
5.7 Molekül Uzunluğu .....	71
5.8 DFT Göstergeleri .....	72
<b>BÖLÜM 6</b>	
SONUÇ ve ÖNERİLER .....	73
6.1. Geometrik parametreler .....	73
6.1.1. Prototip yapı.....	74
6.1.2 Alkoksi Zincir Uzunluğunun Etkisi .....	78
6.1.3 Substitüent Etkisi .....	78
6.2 Toplam Enerji .....	99
6.3 Sınır Orbitalleri .....	102
6.3.1 Dolu Olan En Yüksek Enerjili Orbital Enerjisi ( $E_{HOMO}$ ).....	102
6.3.2 Boş Olan En Düşük Enerjili Orbital Enerjisi ( $E_{LUMO}$ ).....	102
6.3.3 Fotokimyasal Dayanıklılık Ölçüsü ( $\Delta E$ ).....	103
6.3.4 Global Sertlik ( $\eta$ ) ve global yumuşaklık (S) .....	103
6.4 Dipol Moment.....	107
6.5 Yük Dağılımı .....	110
6.6 Elektron Yoğunluğu.....	120
6.7 Bükülme Açısı .....	123
6.7 Çekirdek ve Molekül Uzunluğu.....	129
6.9 Genel Sonuç .....	133
KAYNAKLAR .....	134
ÖZGEÇMİŞ .....	138

## SİMGE LİSTESİ

---

$B_n$	Bükülmüş-çekirdekli sıvı kristal fazlar
$Col_r$	Kolumnar faz
$Sm_c$	Simektik faz
$SmCP_A$	Polar anitlinik simektik faz
$SmCP_{FE}$	Polar ferroelektrik simektik faz
$SmCP_{AF}$	Polar antiferroelektrik simektik faz
$\Delta E$	Sınır orbital enerjileri arasındaki fark
$\alpha$	Bükülme açısı
$\mu$	Dipol moment değeri
$\text{Å}$	Ångström

## KISALTMA LİSTESİ

---

AFE	Antiferrolektrik
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Yöntemi
$E_{\text{HOMO}}$	Dolu olan en yüksek enerjili orbital enerjisi
$E_{\text{LUMO}}$	Boş olan en düşük enerjili orbital enerjisi
FE	Ferroelektrik
HF	Hartree Fock
LCD	Sıvı Kristal Göstergeleri
$L_c$	Molekülün çekirdek uzunluğu
$L_T$	Molekülün toplam uzunluğu
Pbis1BB	1,3-fenilen bis[4-4- (metoksi) benziloksi] benzoat
Pbis4BB-2	1,3-fenilen bis[4-4- (2-metil -butoksi) benziloksi] benzoat
Pbis5BB	1,3-fenilen bis[4-4- (pendoksi) benziloksi] benzoat
Pbis8BB-3,7	1,3-fenilen bis[4-4- (3,7-dimetil oktiloksi) benziloksi] benzoat

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Moleküllerin a) katı b) sıvı kristal c) sıvı fazlarında dizilişi ..... 6
Şekil 2.2	Sıvı kristal fazdaki moleküllerin görüntüsü..... 7
Şekil 2.3	Sodyum lauril sülfatın misel oluşturan görüntüsü ..... 8
Şekil 2.4	Üç farklı polimerik sıvı kristal molekülü ..... 9
Şekil 2.5	Fazların moleküler düzenlemesi ..... 10
Şekil 2.6	Nematik faz..... 11
Şekil 2.7	Kolesterik Faz..... 11
Şekil 2.8	Simektik Fazlar ..... 12
Şekil 2.9	Diskotik Fazlar ..... 13
Şekil 2.10	Diskotik faz türlerinin yapısı [24] ..... 14
Şekil 2.11	Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısı ..... 15
Şekil 2.12	Heterosiklik çekirdek grubu ..... 16
Şekil 2.13	Sıvı kristallerde kullanılan bağlayıcı gruplar..... 18
Şekil 3.1	Bükülmüş-Çekirdekli sıvı kristallerin üç ana grubu ve kimyasal yapısını gösteren şema..... 20
Şekil 3.2	Simektik tabakadaki olası moleküler düzenler ..... 21
Şekil 3.3	SmC fazının yapısal kiralitesi ..... 22
Şekil 3.4	Tabaka düzeni farklı iki bükülmüş-çekirdekli sıvı kristal molekül ..... 22
Şekil 3.5	Çeşitli simektik tabakaların SmCP fazında tabaka yapılarının değişimi..... 23
Şekil 3.6	B <sub>1</sub> fazının ikiboyutlu modeli ..... 24
Şekil 3.7	Polar B <sub>2</sub> fazları..... 25
Şekil 3.8	B <sub>3</sub> fazının yapısı..... 25
Şekil 3.9	B <sub>5</sub> fazının moleküler paketlenmesini gösteren modeller [25]. ..... 26
Şekil 3.10	B <sub>6</sub> fazının moleküler düzenlemesi [25] ..... 26
Şekil 3.11	B <sub>7</sub> fazları ..... 27
Şekil 3.12	B <sub>8</sub> fazının mikrofotografları a)181°C b)175°C [25] ..... 28
Şekil 3.13	Bükülmüş-çekirdekli moleküllerin genel yapısı..... 28
Şekil 3.14	Farklı çekirdek birimleri ..... 29
Şekil 3.15	Bükülmüş-çekirdekli sıvı kristal moleküllerine ait bazı bağlayıcı gruplar.. 30
Şekil 3.16	Resorsinolden türetilmiş 5 halkalı bükülmüş-çekirdekli sıvı kristal molekülü..... 31
Şekil 3.17	Bükülmüş-çekirdekli sıvı kristal molekülündeki n-alkoksi zincir uzunluğu geçiş sıcaklığı ilişkisi ve mezofazların şekli..... 32
Şekil 5.1	1,3-fenilen bis[4-4- (metoksi) benziloksi] benzoat molekülü ..... 63
Şekil 5.2	Etilen molekülü..... 65
Şekil 5.3	X-1,3-fenilen bis[4-4- (metoksi) benziloksi] benzoat molekülü ..... 67
Şekil 5.4	Pbis-n-BB serisinin molekül modeli..... 68

Şekil 5.5	X-Pbis1BB serisinin molekül modeli .....	68
Şekil 5.6	X-Pbis4BB-2 serisinin molekül modeli.....	69
Şekil 5.7	X-Pbis5BB serisinin molekül modeli .....	69
Şekil 5.8	X-Pbis8BB-3,7 serisinin molekül modeli.....	70
Şekil 5.9	Bükülme açısının hesaplanma yöntemi .....	71
Şekil 6.1	Prototip yapı .....	75
Şekil 6.2	Pbis1BB molekülü .....	79
Şekil 6.3	Pbis4BB-2 molekülü.....	82
Şekil 6.4	Pbis5BB molekülü .....	85
Şekil 6.5	Pbis8BB-3,7 molekülü.....	88
Şekil 6.6	F-Pbis1BB molekülü .....	91
Şekil 6.7	NO <sub>2</sub> -Pbis1BB molekülü .....	92
Şekil 6.8	CN-Pbis1BB molekülü .....	93
Şekil 6.9	CH <sub>3</sub> -Pbis1BB molekülü.....	94
Şekil 6.10	OH-Pbis1BB molekülü.....	95
Şekil 6.11	Br-Pbis1BB molekülü.....	96
Şekil 6.12	CF <sub>3</sub> -Pbis1BB molekülü .....	97
Şekil 6.13	Cl-Pbis1BB molekülü.....	98
Şekil 6.14	Bükülmüş çekirdekli sıvı kristal molekülünün C <sub>2</sub> simetri eksenini.....	107
Şekil 6.15	Pbis-n-BB molekül serisinde alkoksi zincir uzunluğunun bükülme açısına etkisi.....	124
Şekil 6.16	X-PbisnBB serisinin substitüent elektronegatifliği-bükülme açısına etkisi.....	125
Şekil 6.17	X-PbisnBB serisinin substitüent E <sub>LUMO</sub> -Bükülme açısı grafiği.....	128
Şekil 6.18	X-PbisnBB serisinde substitüent hacminin bükülme açısına etkisi.....	128
Şekil 6.19	X-PbisnBB serilerinde ortalama global yumuşaklığın bükülme açısına etkisi.....	129
Şekil 6.20	X-Pbis1BB serisinde toplam uzunluğun bükülme açısına etkisi.....	130
Şekil 6.21	X-Pbis1BB serisinde çekirdek uzunluğunun bükülme açısına etkisi .....	132

## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1	Bükülmüş-Çekirdekli sıvı kristallerin simetrik yapıları ..... 21
Çizelge 3.2	Bağlayıcı grupların sıvı kristal özelliklere etkileri ..... 31
Çizelge 5.1	Etilen molekülünün Z-matrisi..... 65
Çizelge 5.2	Substitüentlerin Hacim ve elektronegativite değerleri ..... 70
Çizelge 6.1	Pbis-n-BB serisinin geometrik parametreleri (I) ..... 76
Çizelge 6.2	Pbis-n-BB serisinin geometrik parametreleri (II) ..... 77
Çizelge 6.3	X-Pbis1BB serisinin geometrik parametreleri (I)..... 79
Çizelge 6.4	X-Pbis1BB serisinin geometrik parametreleri (II) ..... 81
Çizelge 6.5	X-Pbis4BB-2 serisinin geometrik parametreleri (I) ..... 83
Çizelge 6.6	X-Pbis4BB-2 serisinin geometrik parametreleri (II) ..... 84
Çizelge 6.7	X-Pbis5BB serisinin geometrik parametreleri (I)..... 86
Çizelge 6.8	X-Pbis5BB serisinin geometrik parametreleri (II) ..... 87
Çizelge 6.9	X-Pbis8BB-3,7 serisinin geometrik parametreleri (I) ..... 89
Çizelge 6.10	X-Pbis8BB-3,7 serisinin geometrik parametreleri (II) ..... 90
Çizelge 6.11	Pbis-n-BB molekül serisinin toplam enerjisi..... 99
Çizelge 6.12	X-Pbis1BB serisinin toplam enerjisi ..... 100
Çizelge 6.13	X-Pbis4BB-2 molekül serisinin toplam enerjisi ..... 100
Çizelge 6.14	X-Pbis5BB molekül serisinin toplam enerjisi ..... 101
Çizelge 6.15	X-Pbis8BB-3,7 molekül serisinin toplam enerjisi ..... 101
Çizelge 6.16	Pbis-n-BB molekül serisinin sınır orbital enerjileri..... 104
Çizelge 6.17	X-Pbis1BB molekül serisinin sınır orbital enerjileri ..... 105
Çizelge 6.18	X-Pbis4BB-2 molekül serisinin sınır orbital enerjileri..... 105
Çizelge 6.19	X-Pbis5BB molekül serisinin sınır orbital enerjileri ..... 106
Çizelge 6.20	X-Pbis8BB-3,7 molekül serisinin sınır orbital enerjileri..... 106
Çizelge 6.21	Pbis-n-BB molekül serisinin toplam dipol moment değeri ..... 108
Çizelge 6.22	X-Pbis1BB molekül serisinin toplam dipol moment değeri..... 108
Çizelge 6.26	Pbis-n-BB molekül serisinin yük dağılımı ..... 111
Çizelge 6.27	X-Pbis1BB molekül serisinin yük dağılımı ..... 112
Çizelge 6.28	X-Pbis4BB-2 molekül serisinin yük dağılımı ..... 113
Çizelge 6.29	X-Pbis5BB molekül serisinin yük dağılımı ..... 113
Çizelge 6.30	X-Pbis8BB-3,7 molekül serisinin yük dağılımı ..... 115
Çizelge 6.31	Pbis-n-BB molekül serisinin yük yoğunluğu..... 120
Çizelge 6.32	X-Pbis1BB Molekül serisinin yük yoğunluğu..... 121
Çizelge 6.33	X- Pbis4BB-2 Molekül serisinin yük yoğunluğu ..... 121
Çizelge 6.34	X- Pbis5BB Molekül serisinin yük yoğunluğu..... 122
Çizelge 6.35	X- Pbis8BB-3,7 Molekül serisinin yük yoğunluğu ..... 122

Çizelge 6.36	Pbis-n-BB molekül serisinin bükülme açısı .....	123
Çizelge 6.37	X-Pbis1BB molekül serisinin bükülme açısı .....	126
Çizelge 6.38	X-Pbis4BB-2 molekül serisinin bükülme açısı .....	126
Çizelge 6.39	X-Pbis5BB molekül serisinin bükülme açısı .....	127
Çizelge 6.40	X-Pbis8BB-3,7 molekül serisinin bükülme açısı .....	127
Çizelge 6.41	X-Pbis1BB molekül serisinin Çekirdek ve Toplam Uzunluğu .....	130
Çizelge 6.42	X-Pbis4BB-2 Molekül Serisinin Çekirdek ve Toplam Uzunluğu .....	131
Çizelge 6.43	X-Pbis5BB Molekül Serisinin Çekirdek ve Toplam Uzunluğu .....	131
Çizelge 6.44	X-Pbis8BB-3,7 Molekül Serisinin Çekirdek ve Toplam Uzunluğu .....	132

# BÜKÜLMÜŞ-ÇEKİRDEKLİ MESOGENLERİN YAPI VE SIVI KRİSTAL ÖZELLİKLERİNİN KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Nikolaos SARIYANİDİ

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zekiye ÇINAR

Sıvı kristaller, özellikleri kristal bir katı ile izotropik bir sıvı arasında olan maddenin bir agregat halini oluştururlar. Sıvı kristaller bir sıvı gibi akabilmekte, fakat anizotropik oluşları nedeniyle katılar gibi yerel/yönelimsel düzen oluşturabilmektedirler. Bu ender özellikler minimum enerjiyle dışarıdan gelen uyarıcılara karşılık verebilen üstün mekanik ve manyetik özelliklere sahip maddelerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, sıvı kristaller gösterge cihazlarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Son yıllarda, ferroelektriklik, antiferroelektriklik, akiral moleküllerden kiral mezofaz oluşturabilme gibi üstün özellikleri nedeniyle bükülmüş-çekirdekli sıvı kristaller sıvı kristal alanında yeni bir madde grubu oluşturmuşlardır. Bu moleküllerin karakteristik özelliği simetrik tabakalar halinde dizilmelerini sağlayan bükülmüş şekilleridir. Bükülmüş-çekirdekli LC moleküllerinin sıvı kristal özellikleri molekül yapılarına ve moleküllerarası kuvvetlere bağlıdır. Yeni sentezlenen bükülmüş-çekirdekli sıvı kristal moleküllerinin çoğu yapısal olarak birbirlerine çok benzemekle birlikte her molekülün özelliklerini belirleyen yapı taşı grupların dizilişi farklıdır. Ancak, bükülmüş-çekirdekli mezogen moleküllerinin özellik ve davranışlarına ilişkin eldeki deneysel bilgi son derece kısıtlıdır. Bu nedenle, bükülmüş-çekirdekli LC moleküllerinin özelliklerini belirleyebilmek ve bu özellikleri moleküler yapıya dayanarak açıklayabilmek için teorik hesaplamalara büyük ölçüde ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, substitüent etkisinin, alkoksi zincir uzunluğunun ve dallanmasının etkilerini belirlemek amacıyla substitüentleri farklı ve alkoksi zincir uzunlukları 1 den 8 karbon atomuna kadar değişen 8 ayrı 1,3-fenilen bis[4-4-(metoksi) benziloksi]benzoat tipi molekül serisinin yapıları teorik olarak incelenmiştir. Her molekülün en dayanıklı konformeri moleküler mekanik MMFF hesapları ile konformasyon analizi yapılarak bulunmuştur. En dayanıklı konformerlerin geometri optimizasyonları önce yarı-ampirik PM3, daha sonra da Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi DFT ile yapılmıştır. DFT hesaplamaları hibrit B3LYP fonksiyoneli ve 6-31G(d) temel setinin kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Her molekülün optimum geometrik parametreleri, termodinamik ve elektronik özellikleri hesaplanmıştır. Kuantum mekaniksel hesaplama sonuçlarına dayanılarak substitüentlerin, çekirdek uzunluğunun, moleküler uzunluğun ve dipol momentin karakteristik bükülme açısına etkileri belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Bükülmüş-çekirdekli sıvı kristaller, kuantum mekaniksel yöntemler, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT), substitüent etkisi, geometri optimizasyonu

## ABSTRACT

---

# INVESTIGATION OF STRUCTURES AND LIQUID CRYSTAL PROPERTIES OF BENT CORE MESOGENS BY QUANTUM MECHANICAL METHODS

Nikolaos SARIYANİDİ

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Zekiye ÇINAR

Liquid crystals LCs are the aggregate states of matter whose properties are intermediate between a crystalline solid and an isotropic liquid. The liquid crystals flow like a liquid, but due to their anisotropy they may have positional and/or orientational order as solids. This unusual feature gives rise to materials with unique magnetic and mechanical properties switchable under the influence of external stimuli. Thus, they are used in almost all commercially available LC displays.

In recent years, owing to their outstanding properties such as ferroelectricity, antiferroelectricity and the formation of chiral mesophases from achiral molecules, bent-core or banana-shaped liquid crystals have become a new class of materials in the field of liquid crystals. The characteristic feature of such molecules is their bent shape which allows them to be arranged in smectic layers. Liquid crystal properties of bent-core LC molecules depend upon their molecular structure and intermolecular forces. Although most of the newly synthesized bent-core liquid crystal molecules are structurally very similar, each has its own specific combination of structural moieties which determine their physical properties. However, there is a very limited experimental data on the properties and behavior of bent-core mesogens. Therefore, theoretical computations are needed to predict and explain the behavior of bent-core LC molecules in terms of their molecular structures.

In this study, with the intention of determining the effects of substituents, alkoxy chain lengths and branching the structures of 8 sets of 1,3-phenylene bis [4-4 - (methoxy) benzyloxy]benzoate type molecules with different substituents and variable alkoxy chain lengths from 1 to 8 carbon atoms were investigated computationally. The most stable conformer for each of the molecules was determined by carrying out a conformer analysis by means of molecular mechanics MMFF calculations. Geometry optimizations of the most stable conformers were performed with the semiempirical PM3 followed by the Density Functional Theory DFT method. The DFT calculations were carried out by the hybrid B3LYP functional with 6-31G(d) basis set. The optimum geometric parameters, thermodynamic and electronic properties of the molecules were calculated. Based on the results of the quantum mechanical calculations, the effects of the substituents, core size, molecular length, dipole moment on the characteristic bending angle were determined.

**Key words:** Bent-core liquid crystals, quantum mechanical methods, density functional theory method (DFT), substituent effect, geometry optimization

## BÖLÜM 1

---

### GİRİŞ

Sıvı kristal yapıların başlıca araştırma alanları; yeni sıvı kristal moleküllerin sentezi ve moleküler yapı-sıvı kristal özellik ilişkisinin ortaya çıkarılmasına yöneliktir [1]. Sıvı kristaller ile yapılan araştırmalar sonucu canlılar için önemli olan DNA, peptitler, fosfolipitler, steroidler ve karbonhidratların da bu fazda bulunabildikleri tespit edilmiştir[2]. 20. yüzyıldan itibaren sıvı kristaller LCD (Liquid Crystal Display) olarak bilinen, düşük güçle çalışan, dayanıklı, düz panel göstergelerde bulunan yüksek teknolojiye sahip materyaller olarak kullanılmaya başlanmış, minimum enerjiyle dışarıdan gelen uyarıcılara (manyetik, elektrik, kimyasal) karşılık veren, nispeten güçlü polar özelliklere sahip çubuksu moleküllerin düzenlenmesiyle oluşan sıvı kristal fazları gözlemlemek için güçlü bir eğilim ortaya çıkmıştır. Bunun bir sonucu olarak sıvı kristaller, son zamanlardaki elektronik materyallerin özünü oluşturmuş ve günümüzde büyük ilgi uyandıran bir araştırma konusu haline almıştır[3].

#### 1.1 Literatür Özeti

Bükülmüş-çekirdekli (muz şekilli) sıvı kristal moleküllerin ayrıcalıklı özellikleri 1996 da keşfedilmesine rağmen bazı muz şekilli mezogenlerin sentezi 20.yüzyılın başlarına dayanmaktadır[1]. Bükülmüş-çekirdekli sıvı kristaller genelde muz şekilli sıvı kristaller veya bumerang moleküller olarak adlandırılırlar ve son zamanlarda sıvı kristal araştırmalarında büyük öneme sahiptirler. Bükülmüş-çekirdekli sıvı kristaller keşfedildikten sonra, başta yedi mezogenik faz olduğu belirtilmiştir. Bu fazlar B<sub>1-7</sub> olarak gösterilmektedir. Sonradan keşfedilen B<sub>8</sub> fazı ile birlikte, geleneksel kalamitik (çubuk şeklindeki) sıvı kristallerden ayırmak için bu fazlara “muz fazları” adı verilmektedir. İlk bükülmüş-çekirdekli moleküllerin mezogenleri Vorlander ve Apel[4],

Matsunga ve Miyamoto[5] tarafından sentezlenmiştir[6]. 1996 da Niori ve arkadaşları [7] tarafından yapılan deneyler sonucunda bazı sıvı kristallerin lineer çekirdek yerine bükülmüş çekirdek yapısında oldukları, bükülmüş-çekirdekli sıvı kristallerin mezofazlarının, moleküllerin kiral olmamasına karşın polar düzen ve kiral özellik taşıdığı bulunmuştur.

Bükülmüş-çekirdekli sıvı kristallerde polarite ve kiralite, moleküler yapı ve moleküller arası etkileşime bağlıdır. Bükülmüş-çekirdekli mesogenler sert bir çekirdeğin doğrusal olmayan şekilde bağlanması ile oluşurlar. Mesogenik gruplar çoğunlukla aralarında çeşitli bağlayıcı grupları bulunan ve aromatik halkaların birinde para pozisyonunda uç zincirler bulunan iki aromatik halkadan meydana gelen kalamitik moleküllerden oluşurlar.

Bükülmüş-çekirdekli mesogenlerin özelliklerini oluşturan iki zincir arasındaki bağ açısı diğer bir deyişle bükülme açısı, molekülün kimyasal yapısına bağlı olarak  $105^\circ$  ve  $140^\circ$  arasında değişebilir. Açılı bu sınırların dışına çıktığında molekül sıvı kristal özelliği göstermez [2].

Deneysel yöntemler genellikle molekülün toplam dipol momenti hakkında bilgi verirler. Fakat yük dağılımları ile ilgili bilgi deneylerden elde edilemez. Sonuçta deneysel yöntemler ile lokal elektrostatik etkileri açıklamak mümkün değildir [8]. Sıvı kristallerin moleküler yapıları, molekül içi ve moleküllerarası etkileşimleri ve lokal yük dağılımları ancak kuantum mekaniksel hesaplamalar yardımıyla bulunabilir. Teorik hesaplamaların en büyük avantajı, molekülün yapısı, dipol momenti, bağ açısı, oluşum ısısı, iyonizasyon potansiyeli ve bağ uzunlukları gibi özelliklerin tek bir hesaplama yapılarak bulunulabilmesidir [9].

Kuantum mekaniksel elektronik yapı yöntemlerinin amacı atomların ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemektir. Elektronik yapı yöntemleri, kuantum mekaniği ilkelerini kullanarak moleküle ilişkin enerji ve diğer parametreleri Schrödinger denklemini çözerek elde ederler. Temelde elektronik yapı yöntemleri, moleküler orbitalleri atomik orbitallerin doğrusal bileşimleri olarak ifade ederek, çeşitli seküler determinantlar kurarlar. Bu determinantlardan birçok integraller oluşur. Sonuç olarak, seküler determinantlar çözülerek dalga fonksiyonları belirlenir [10]. Çok küçük sistemler için dahi hesapların yapılabilmesi ve belli sonuçların elde edilmesi oldukça zordur. Bu nedenle elektronik yapı yöntemlerinde çözüm için bazı matematiksel ve fizikokimyasal yaklaşımlar kullanılır. Tüm bu yaklaşımlarda, elektronik dalga

fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Bu büyüklüklere dayalı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilir [11].

Daha önceki bir çalışmada, kalamitik sıvı kristallerin özellikleri kuantum mekaniksel yöntemlerle incelenmiş ve sıvı kristaller için kullanılabilecek en uygun yöntem Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) olarak belirlenmiştir[12]. Çalışma sonucu B3LYP fonksiyonelinin ve 6-31G\* temel setinin kullanımının moleküler özellikleri ve sıvı kristalin faz geçişlerini belirlemek için çok uygun olduğunu göstermektedir. DFT/B3LYP/6-31G\*, ab initio HF ve yarı-ampirik yöntemlere kıyasla daha güvenilir sonuçlar vermiştir

Sentezlenen ve deneysel olarak incelenen bükülmüş-çekirdekli sıvı kristal moleküllerinin çoğu 5 fenil halkalıdır ve bükülme açısı merkezdeki fenilen halkasından kaynaklanır. Bu moleküllerin sıvı kristal özellikleri düzlemsel substitüentlerin cinslerine, halkadaki pozisyonlarına ve uç zincirlerin yapı ve uzunluklarına bağlıdır. Uç zincir olarak genellikle alkoksi veya alkil zincirler kullanılır. Ancak, 5-halkalı moleküllerde alkoksi zincirlerin alkil zincirlerle değişmesinin mezofaz dayanıklılığını büyük ölçüde azalttığı gözlenmiştir [13]. Diğer taraftan zincir uzunluğunun da sıvı faz özelliklerine etkisi olduğu bulunmuştur [14]. Kısa zincirli moleküller nematik, simetik veya B<sub>6</sub> fazlarını meydana getirmekte, orta uzunlukta zincirler B<sub>1</sub> veya B<sub>2</sub> fazlarını, uzun zincirli moleküller ise çoğunlukla B<sub>2</sub> fazını oluşturmaktadır. Zincirdeki dallanmanın da sıvı kristal özelliklere büyük etkisinin olduğu gözlenmiştir [15].

Düzlemsel substitüentlerin etkileri fenilen halkasında bağlandıkları yere göre değişmektedir. Siyano, metil ve metoksi gruplarının 5- (meta) pozisyonuna takılmasının mezofazların oluşumunu engellediği görülmüştür [16]. 1,3-fenilen halkalı, substitüenti olmayan moleküllerde bükülme açısı 120° olarak ölçülmüştür. Ancak, 4-(para) pozisyonuna bir klor atomunun takılması bükülme açısının 134° ye genişlemesine neden olmuştur. Aynı pozisyona brom takılması ise sıvı kristal özelliklerini tümüyle yok etmektedir.

## 1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada 1,3-fenilen bis[4-4-(metoksi) benziloksi] benzoat molekülünün sıvı kristal özelliklerine ve oluşturduğu fazların tiplerine etkilerini belirlemek amacıyla merkezi fenilen halkasının 4-(para) pozisyonuna 8 ayrı substitüent takılarak ve her substitüent için uç zincir 1-8 uzatılarak sıvı kristal molekülleri modellenecektir. Bilgin

Eran B. ve çalışma arkadaşları[15] tarafından yapılan bir çalışmada incelenecek olan moleküllerin deneysel olarak merkezdeki fenilen halkasının 4-(para) pozisyonundaki substitüentlerin klor, hidrojen ve brom olması durumunda sıvı kristal özelliği göstermediği fakat aynı pozisyonda siyano grubu olmasıyla incelenen moleküllerin sıvı kristal özellikleri taşıdığı belirlenmiştir. Ancak, tüm bu gözlemlerin nedeni deneysel yöntemlerle açıklanamamıştır. Bu amaçla, elde edilen her modelin en dayanıklı konformeri için DFT/B3LYP/6-31G\* yöntemi ile geometri optimizasyonu yapılacak, termodinamik ve elektronik özellikleri hesaplanacaktır.

### **1.3 Bulgular**

İncelenen moleküllerin optimum geometrik yapıları kullanılarak her modelin bükülme açısı bulunmuş, zincir uzunluğu, dallanmasının ve substitüentlerin sıvı kristal özelliklerine etkisi ayrı ayrı belirlenmiştir.

Merkezi fenilen halkasının 4 pozisyonuna bir substitüentin takılması fenilen halkasının elektron yoğunluğunu arttırmakta böylece B fazı meydana getirme olasılıkları artmaktadır. Cl substitüenti hariç incelenen moleküllerin tümünde kanatlar arasındaki bükülme açısı 109-130° sınırları arasındadır. Cl içeren moleküllerde ise klorun ester grubundaki oksijeni itmesi nedeniyle açı bu sınırlar dışına yükselmektedir. Bükülme açısındaki değişiklikler substitüentlerin elektronegativitesi, elektron ilgisi, substitüent hacmi ve global yumuşaklıklarına bağlıdır. Elde edilen hesapsal sonuçlar literatürdeki deneysel değerlerle büyük uyum göstermektedir.

### SIVI KRİSTALLER

#### 2.1 Tarihçesi ve Gelişimi

Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer 1888'de kolestiril benzoat adlı organik maddenin iki farklı erime noktası olduğunu tespit etmiştir. F. Reinitzer, bu maddenin 145.5 °C'de katı fazdan bulanık bir sıvıya dönüştüğünü ve sıcaklığın artması ile bu bulanık sıvının 178.5 °C'de berrak bir sıvıya dönüştüğünü gözlemlemiştir. Bu keşiften sonra Lehmann, bulanık görünümlü fazın, kolestiril benzoatın, kristale benzer moleküler yapıda anizotropik özellik taşıdığını göstermiştir. Sıvı gibi akıcı fakat optik özellik olarak katıya benzeyen bu yeni fazı, sıvı kristal faz olarak adlandırılmıştır. Bu gelişmelerden sonra sıvı kristal özelliğine sahip olan binlerce molekül tespit edilmiştir[17]. Sıvı kristaller ile yapılan araştırmalar sonucu canlılar için önemli olan DNA, peptitler, fosfolipitler, steroidler ve karbonhidratların da bu fazda bulunabildikleri tespit edilmiştir[2]. Bu yeni fazın diğer bir adı da Yunanca "ara" anlamına gelen 'mezo' kelimesinden mezofaz olarak da bilinmektedir[18].

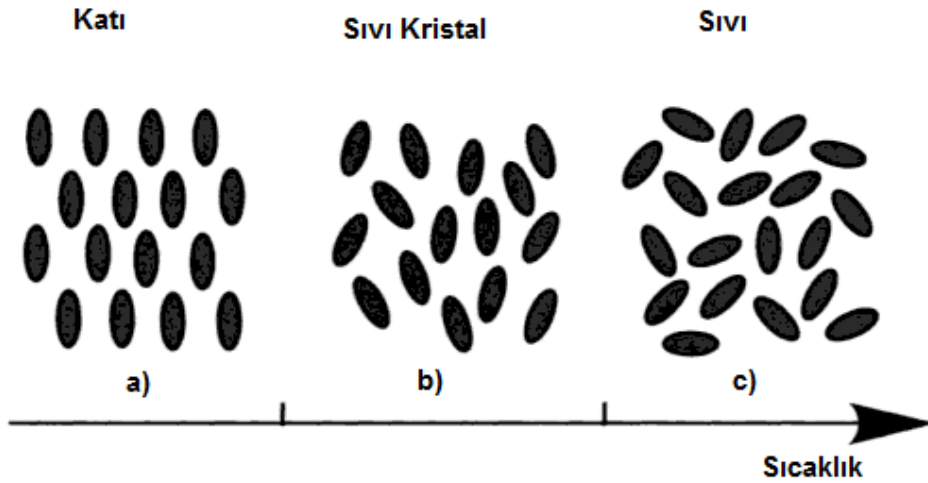
20. yüzyıldan itibaren sıvı kristaller LCD (Liquid Crystal Display) olarak bilinen, düşük güçle çalışan, dayanıklı, düz panel göstergelerde bulunan yüksek teknolojiye sahip materyaller olarak kullanılmaya başlanmış, minimum enerjiyle dışarıdan gelen uyarıcılara (manyetik, elektrik, kimyasal) karşılık veren, nispeten güçlü polar özelliklere sahip çubuksu moleküllerin düzenlenmesiyle oluşan sıvı kristal fazları gözlemlemek için güçlü bir eğilim ortaya çıkmıştır. Bunun bir sonucu olarak sıvı kristaller, son zamanlardaki elektronik materyallerin özünü oluşturmuş ve günümüzde büyük ilgi uyandıran bir araştırma konusu haline almıştır [3].

Günümüzde sıvı kristaller tıp, diş hekimliği, uçak sanayi, cam sanayi, optik gibi çok geniş uygulama alanına sahiptir[19].

## 2.2. Genel Bilgi

Sıvı kristaller, klasik olarak bir katının ergimesi sırasında pozisyon ve öteleme düzeninin bozulması ile yönelimsel düzenlenmenin bozulması arasında meydana gelen bir yapı olarak tanımlanmaktadır [20].

Yoğunlaşmış fazlar grubunda olan katı ve sıvıların en önemli farkları; katıda moleküllerin düzenli oluşu, sıvıda ise böyle bir düzenin olmayışdır. Katılardaki bu düzen yere ve yöne göre olabilir. Moleküller hem kristal şebekesinde belli noktalarda yer alırlar, hem de moleküler eksenleri belirli bir yöne doğru olur. Sıvılarda ise moleküller buldukları kap içerisinde düzensiz olarak hareket ederler ve bu hareketleri sırasında moleküler eksenleri her yönde olabilir.

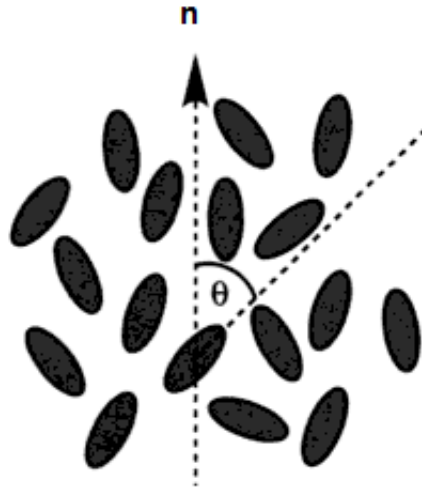


Şekil 2.1 Moleküllerin a) katı b) sıvı kristal c) sıvı fazlarında dizilişi

Sıvılarda moleküller birbirinden uzaktadır. Eğer moleküller bir araya gelirlerse, aralarındaki etkileşimden dolayı bir düzenleniş gözlenir. Ayrıca sıvı molekülleri katı moleküllerin aksine her yöne hareket ederler. Sıvı ve katı kristallerin özelliklerini birlikte taşıyan fazlara sıvı kristal denilmektedir. Sıvı kristal fazdaki moleküller daha çok sıvılardaki moleküllerin hareketlerine benzer şekilde hareket ederler. Bununla birlikte az miktarda yönelimsel ve yerel düzen oluştururlar. Sıvı kristaldeki düzen katı bir kristaldekinden çok daha azdır. Sıvı kristaldeki moleküller, hareketleri sırasında bazı yerlerde daha uzun kalabilirler veya moleküler eksenleri çoğunlukla belirli bir yöne

doğru olabilir. Bir katı kristalin düzeninin ölçüsü erime ısıdır. Bu değer yaklaşık olarak 250 J/g.'dır [19].

Sıvı kristal fazların yönelimsel düzeni mükemmel değildir. Sıvı kristalin belirli bir bölgesi incelenecek olursa, burada moleküllerin düzenlenişleri arasında büyük farklar olduğu görülür. Fakat, yine de moleküllerin çoğunun düzenlendiği belirli bir yön vardır. Ortalama moleküler düzenleme  $n$  ile gösterilen ve “yönelimsel düzen vektörü” denilen bir birim vektör ile gösterilir.



Şekil 2.2 Sıvı kristal fazdaki moleküllerin görüntüsü. Yönelimsel vektör  $n$  ile gösterilmektedir. Her molekül  $n$  ile  $\theta$  açısı yapmaktadır.

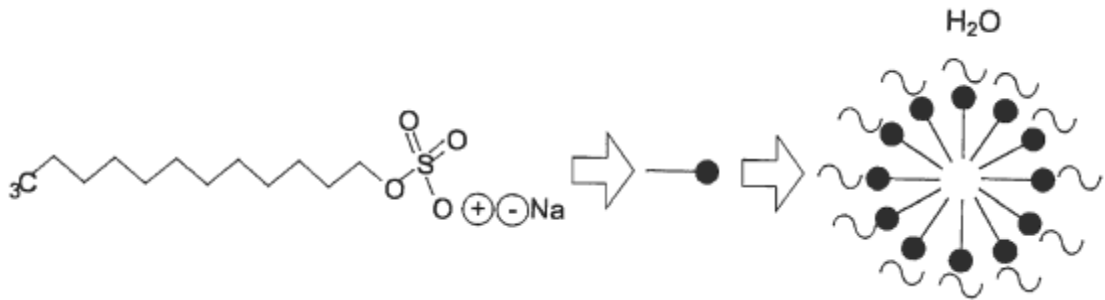
Sıvı kristal fazlar düzenli kristal katı ve izotropik sıvı arasında özellik gösterir. Sıvı kristaller anizotropik özellik gösterirler. İzotropik sıvı fazda bulunmayan anizotropik özelliklerinden dolayı çevrelerindeki diğer sıvı kristal moleküllerle etkileşimde bulunarak ayırt edici bir fiziksel özellik gösterirler. Sıvı kristal moleküller elektrik alana hassasiyet gösterirler. Sıvı kristallerin bu özelliklerinden dolayı optik ve görüntü teknolojisinde uygulama alanları bulunmaktadır. Yirminci yüzyıldan itibaren sıvı kristallerin elektro-optik özelliklerinin yoğun bir şekilde çalışılması sonucu elektrokinetik, Frederik geçişleri, esnek elektrik distorsiyonu, uzaysal periyodik yapılar, ferroelektrik değişkenlik, indüklenmiş iki eksenlilik gibi önemli birkaç yeni özellik keşfedilmiştir [17]. Sıvı kristal moleküllerinin sahip olduğu diğer fiziksel özellikler: elastikiyet, viskozite, anlık polarizasyondur[21].

### 2.3. Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı kristalleri fiziksel parametrelerine uygun olarak ,buldukları faza göre 3 farklı kategoriye ayırabiliriz; liyotropik, polimerik ve termotropik sıvı kristaller. Bu fazların sıvı kristal özelliği farklı fiziksel parametreler ve buldukları ortamın bir fonksiyonudur. Bu sıvı kristaller dışında moleküler şekline göre bazı sıvı kristaller disk-şekilli moleküllerden oluşmuştur [17].

#### 2.3.1 Liyotropik Sıvı Kristaller

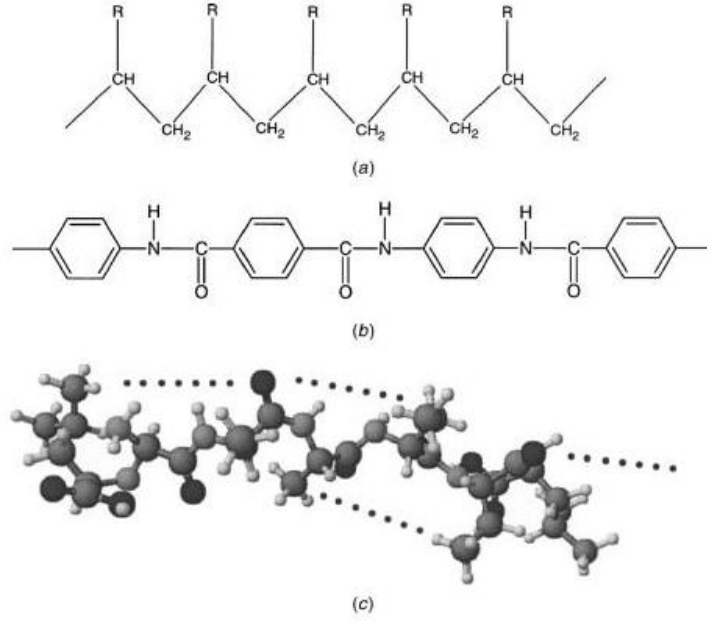
Liyotropik sıvı kristaller; uygun miktardaki maddenin bir çözücü içinde çözünmesiyle oluşmaktadır. En yaygın sistem su ve amfifilik özellik gösteren moleküllerdir. Hidrofilik kısım su ile güçlü etkileşimde bulunurken hidrofobik kısmı suda çözünmez. Örnek olarak sabunlar, deterjanlar ve lipitler bu özelliktedir. Bu maddelerde kontrol edilmesi gereken parametre konsantrasyondur. Yapı ve sıcaklığın değişmesiyle su-amfifilik sistemi gibi birçok faz vardır, bazıları küresel misel oluşturmakta bazıları bir, iki ya da üç boyutlu konumsal düzen oluşturmaktadırlar. Liyotropik sıvı kristaller biyolojik araştırmalardaki önemli konulardandır [22].



Şekil 2.3 Sodyum lauril sülfatın misel oluşturan görüntüsü

#### 2.3.2 Polimerik Sıvı Kristaller

Şekil 2.4 de gösterildiği gibi elastikiyet derecesine göre 3 farklı polimer tipi vardır. Şekil 2.4a da gösterilen vinil tipi en esnek olanı; Dupont Kevlar polimeri (Şekil 2.4b) yarı rijit olanı ve en rijit olanı da Şekil 2.4c de gösterildiği gibi polipeptit zincirdir.



Şekil 2.4 Üç farklı polimerik sıvı kristal molekülü (a)Vinil tipli (b) Kevlar polimer; (c) Polipeptit zincir

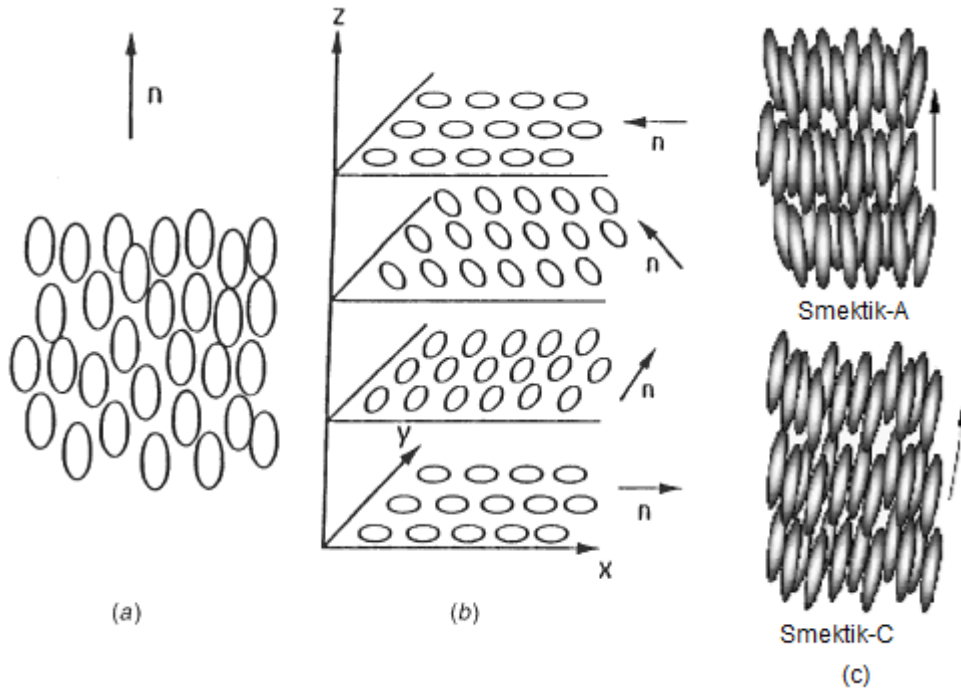
Sıvı kristal polimerler mesojenik monomerin düzenlenmesine göre sınıflandırılmaktadır. Polimerik sıvı kristaller yüksek viskoziteye sahiptir ve optik depolama uygulamalarında kullanılmaktadırlar.

### 2.3.3 Termotropik Sıvı Kristaller

Termotropik sıvı kristaller, enantiotropik ve monotropik sıvı kristaller olmak üzere ikiye ayrılırlar. Enantiotropik sıvı kristallerde; sıvının sıcaklığının düşürülmesi veya katının sıcaklığının artırılması ile sıvı kristal hale dönüşebilirler. Monotropik sıvı kristallerde ise sıvı kristal hale dönüşüm; sadece katının sıcaklığının artmasından veya sıvının sıcaklığının düşmesinden oluşur. Ama ikisinden birden olmaz. Termotropik mezofazlar genellikle moleküller arasındaki anizotropik dispersiyon kuvvetleri ve yığılmalar arası kuvvetlerden oluşur [19].

Doğrusal ya da doğrusal olmayan optik özelliklerinden dolayı en yaygın kullanılan sıvı kristallerdir. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak birçok sıvı kristal faz göstermektedirler. Moleküler yapıları karışık olmasına rağmen genelde “rijit çubuklar” olarak tanımlanmaktadır. Bu katı çubuklar birbiriyle etkileşerek farklı düzenli yapılar oluşturmaktadırlar. Termotropik sıvı kristalleri birkaç sınıfa ayırabiliriz; nematik, simetrik, kolesterik, diskotik, bükülmüş çekirdekli mezofazlar, kolumnar faz ve

nematik diskotik fazlar. Simektik sıvı kristallerin yönelimsel düzene bağlı bazı alt sınıflandırmaları da vardır.



Şekil 2.5 Fazların moleküler düzenlemesi (a) Nematik (b) Kolesterik veya kiral nematik (c) Simektik fazlar

Bu mezofazlar uzun ve kısa sıralanmış düzen, yönelimsel dağılım fonksiyonu gibi çok sayıda fiziksel parametre ile belirtilmektedir.

### 2.3.3.1 Nematik Fazlar

Nematik sıvı kristaller, molekülleri herhangi konumsal düzene sahip olmayan fakat aynı yönelme eğiliminde olan materyallerdir (Şekil 2.6). Bu sıvı kristallere nematik adının verilmesinin sebebi polarize mikroskop altında yapılarının iplik şeklinde görünmesinden kaynaklanır[22]. Bu fazda sürekli akıcılık ve hareketlilik vardır. En akışkan mezofazdır ve bu özelliği ile izotropik faza en çok benzeyen mezofazdır [19].



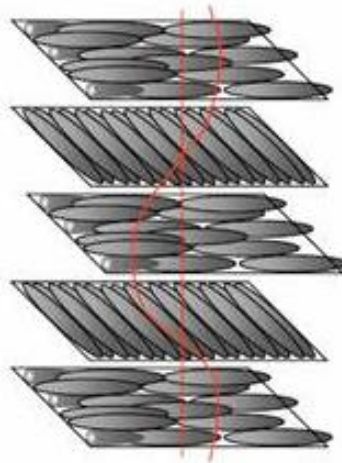
Şekil 2.6 Nematik faz

Genel olarak nematik moleküller merkezi simetriye sahiptirler, fiziksel özellikleri  $+n$  ve  $-n$  (Şekil 2.5) yönlerinde aynıdır. Eğer moleküller daimi elektrik dipolüne sahipse hacimsel dipol momenti sıfır olacak şekilde dizilirler.

Eğer nematik kristal kiral moleküllerden oluşmuş ise moleküller ayna görüntülerinden farklı olacaklardır ve kolesterik sıvı kristal olacaklardır [22].

### 2.3.3.2 Kolesterik Fazlar

Kolesterik (ya da kiral nematik) sıvı kristal fazı genellikle biri diğeri ile küçük bir açı oluşturacak şekilde moleküllerin dizilmesine neden olan moleküller arası kuvvetler oluşturan, kiral merkeze sahip mezogenik moleküllerden oluşmuş sıvı kristal fazdır. Bu fazda Şekil 2.7 de görüldüğü gibi katmanlar arasında bir heliks eğrisi oluşmaktadır.

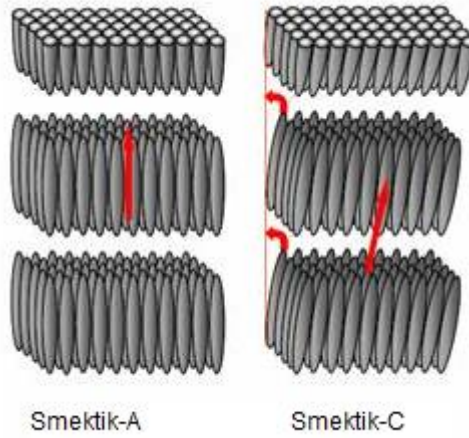


Şekil 2.7 Kolesterik Faz

Kolesterik fazın önemli bir özelliği adım uzunluğu, heliks boyunca bir tam dönüş yapması için gereken mesafedir. Kolesterik fazın heliks yapısının doğurduğu diğer bir sonuç, adım uzunluğuna eşit dalga boyuna sahip ışığı seçici yansıtma özelliğidir. Kolesterik sıvı kristallerin doğadaki en iyi bilinen örneği DNA molekülüdür.

### 2.3.3.3 Simektik Fazlar

‘Simektik’ kelimesi Yunanca sabun anlamına gelmektedir. Simektik fazda moleküller nematik fazdaki gibi genel bir yönelimsel düzen göstermekle birlikte katmanlar oluşturacak şekilde konumsal düzen de sergilemektedirler (Şekil 2.8). Düzenin artması simektik fazın nematik faza göre kristale daha çok benzediğini göstermektedir.



Şekil 2.8 Simektik Fazlar

Bu mezofazda moleküller katmanlarda sıralanmıştır. Simektik-A (SmA) sıvı kristallerde, moleküler yönelim katmanlara diktir fakat Simektik-C (SmC) de eğimlidir. Her ikisi de katmanlar arasında konumsal bir düzen göstermemektedir ve dolayısıyla çoğunlukla iki boyutlu sıvı olarak düşünülmektedirler. Çok sayıda bileşimin 12 farklı simektik faz oluşturduğu gözlenmiştir.

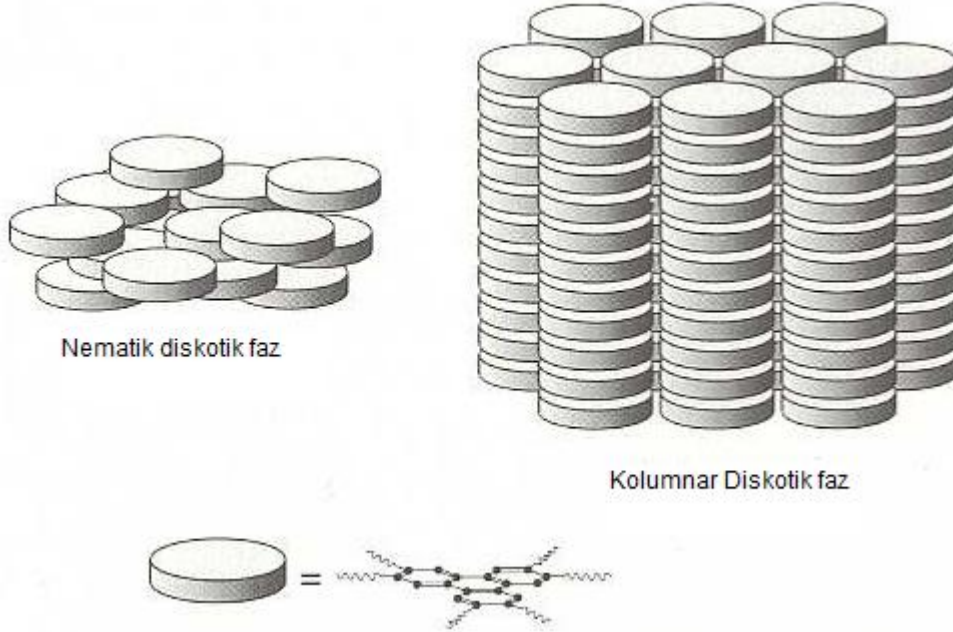
Simektik-A mezofazında yönlendirme vektörü simektik düzleme diktir ve düzlem boyunca özel bir konumsal düzen yoktur. Benzer şekilde Simektik-B mezofazında yönlendirme vektörü simektik düzleme diktir ve moleküller düzlem içinde altıgen şebekeler halinde dizilmiştir.

Nematik fazda olduğu gibi Simektik-C mezofazın da  $C^*$  ile gösterilen kiral durumu vardır. Simektik-C ile uyumlu olarak yönlendirici simektik katman ile belirli bir açı oluşturmaktadır.

Nematik fazlara benzer olarak, Simektik-A sıvı kristaller optik olarak tek eksenlidirler; yönlendirici eksen etrafında dönme simetrisi vardır. Simektik-C fazı, Simektik-A fazından optik olarak iki eksenli olma özelliğinden dolayı moleküler dizilim tabakası normali ile eğim oluşturacak şekildedir [17].

### 2.3.4 Diskotik Sıvı Kristaller

Disk şeklinli moleküllerden oluşan sıvı kristal fazlara diskotik sıvı kristaller denmektedir. İlk kez 1977 de sentez edilip belirlenmişlerdir[23]. Disk şeklindeki moleküller iki belirgin faza ayrılmaktadır, kolumnar faz (sütun şeklinli) ve diskotik nematik fazlar. Yapısal olarak diskotik sıvı kristallerde moleküller genellikle sert, düz çekirdek ünitesi ve çekirdeği çevrelemiş yan zincirlerden oluşur. Çekirdek kısmı genelde aromatik yapıdadır.



Şekil 2.9 Diskotik Fazlar

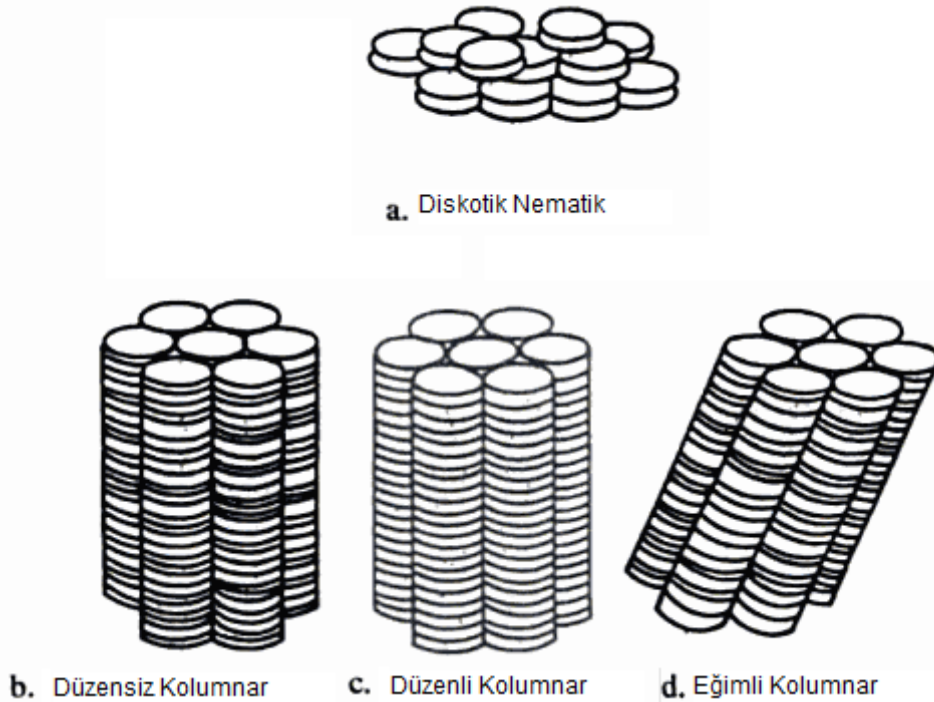
Molekülün diskotik geometrisi simetrik yapıdaki çekirdek ve uygun sayıda yan zincir meydana getirir. Diskotik moleküller aralarında uzunluk, diskin yüksekliği, genişliği ve çapı bakımından farklılıklar gösterebilirler.

### 2.3.4.1. Kolumnar Faz

Disk şeklindeki moleküllerin, birbiri üzerine dizilmesiyle kolon şeklini aldığı mezofazdır. Bu kolonların farklı şekilde düzenlenmesi, farklı geometrilerin meydana gelmesine neden olur. Kolumnar mezofaz, düzenlenme yapılarına ve istiflenme biçimlerine göre gruplandırılır. Nematik kolumnar sıvı kristallerde, uzun dizi şeklinde sıralanma yoktur ve diğer kolumnar fazlardan daha az düzenlidir. Uzun sıra şeklinde dizili diğer kolumnar mezofazlar iki boyutlu kafes yapılarına göre sınıflandırılır. Düzenli sıralama veya düzensiz sıralanma dışında, bunlar altıgen, dörtgen, kare ve eğimli yapılarda bulunmaktadır (Şekil 2.10 b,c,d) .

### 2.3.4.2. Nematik Diskotik Fazlar

Yönelme düzeni bakımından diskotik sıvı kristallerin nematik fazları, kalamitik mezogenlerle benzerlik gösterir. Şekil 2.10a da gösterildiği gibi moleküller aynı yöne doğru yönelmiştir fakat konumsal düzen yoktur. Nematik diskotik faz en az düzenli mezofazdır. Nematik diskotik faza, kolumnar fazdan daha az rastlanır [24].



Şekil 2.10 Diskotik faz türlerinin yapısı [24]

## 2.4 Sıvı Kristallerin Yapı ve Özellik İlişkisi

Çubuk şeklindeki (kalamitik) sıvı kristal maddelerinin yapıları; belirli sıcaklıktaki belirli sıvı kristal fazlardan oluşturulabilir. Günümüzde sentezlenmiş olan sıvı kristal maddelerin çoğu birbirine benzemesine rağmen, içerdikleri yapısal grupların çeşit ve sayıları farklı olduğundan özellikleri birbirinden farklıdır. Bu nedenle sıvı kristal maddelerin sentezinde istenilen özellikte maddeler elde edebilmek için büyük özen gösterilmelidir. Maddenin istenilen molekül yapısının oluşturulmasında; istenilen sıcaklıkta istenilen sıvı kristal fazın oluşumu yeterli olmaz. Maddenin uygulama için uygun fiziksel özelliklere sahip olması gerekir



Şekil 2.11 Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısı

Şekil 2.11 kalamitik sıvı kristal maddenin yapısını göstermektedir. A ve A' çekirdek birimleri olup, bağlayıcı grup olan X ile bağlanmıştır. R ve R' uç zincirleri; çekirdeğe X veya farklı gruplar ile bağlanabildikleri gibi, genellikle çekirdeğe doğrudan bağlanırlar. Genel yapıda kullanılan bu birimler ve kombinasyonları bileşiğin göstereceği fiziksel özellikleri ve sıvı kristal faz çeşidini belirler. Molekül yapısındaki anizotropiyi sağlamak için belirli bir rijitlik gerekir. Bu nedenle yapının ana çekirdeği birbirine doğrusal olarak bağlanmış halka sistemi (A ve A') ile sağlanır. Genelde halkalar aromatik ya da 1,4-trans-sikloheksil gibi alisiklik yapıda olabilir. Halkalar birbirlerine doğrudan bağlı olabildikleri gibi doğrusal bir X grubu yardımı ile de bağlanabilirler (-COO-, -C≡C-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-). Bu çekirdek yapı tek başına sıvı kristal fazı meydana getirmeye yeterli değildir. Düşük bir erime noktasının olması ve yapıyı dayanıklı bir hale getirmek için bir esneklik gerekir. Bu esneklik de genellikle bir alkil veya alkoksi grubu içeren uç substitüentler ile sağlanır. Bazen uç zincirler -CH<sub>3</sub> gibi polar olmayan ya da -CN, -F, -CF<sub>3</sub> gibi polar olan dallanmış yapıda olabilirler. Düzlemsel substitüentler ise fiziksel özellikleri geliştirebilmek için konulur (F, Cl, CN, CH<sub>3</sub> gibi).

Flor, hem küçük oluşu hem de elektronegativitesi bakımından kullanılmaya en uygun substitüenttir.

Sıvı kristal maddeler genelde hem teknolojik açıdan büyük önemi olan nematik fazı, hem de simektik fazı meydana getirebilirler. Genellikle pek çok yapısal özellik iki fazın da ortaya çıkmasına neden olur. Fakat genel bir kural olarak, oldukça kısa uç zincirler, uzunluğuna polarizabilitesi olan bir çekirdek ile birlikte kullanıldığında nematik faz ortaya çıkar. Uzunlamasına polarizabiliteyi sağlamak için çekirdek mümkün olduğunca kısa tutulur ve konjugasyon yapabilecek bağlantı grupları kullanılır. Nematik faz oluşturan uç gruplar kararlılıklarına göre şu şekilde sıralanabilir;

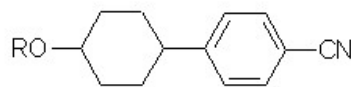


Benzer yapısal özellikler simektik mezofazın oluşumu için de kullanılabilir. En yaygın simektik faz  $S_A$  fazıdır ve belki de en düzensiz fazdır.  $S_C$  fazla düzensiz oluşundan ötürü yine en yaygın fazdır.

Maddelerin yapısına bağlı olarak; kalamitik sıvı kristal fazları (nematik ve simektik) değişim gösterebilir. Tüm farklı mezofazlarda, nematik sıvı kristal en yaygın gözlenendir. Nematik faz özelliği gösteren birçok maddenin sentezinde farklı amaçlar söz konusudur. İlk amaç; yapısal özelliklerin ve değişik kombinasyonların yapısal özelliklerinin erime noktasına, dayanıklılıklarına etkilerinin bilinmesidir. İkinci nedeni; birçok nematik sıvı kristal fazın birçok fiziksel özelliklerinin değerlendirilmesi ve sonuçların yapıyla ilişkilendirilmesidir. Üçüncü olarak; nematik maddelerin karışımlarının formüle edilip, uygulama alanlarında değerlendirilmesidir (gösterge cihazları gibi). Nematik sıvı kristallerin mezomorfik ve fiziksel özellikleri ve uygulama alanlarındaki kullanımı, kendisini oluşturan kimyasal yapıya bağlıdır. [19]

#### 2.4.1 Çekirdek Yapısı

Sıvı kristal maddenin en temel yapısal özelliği çekirdeğidir. Çekirdek doğrusal olarak bağlanmış halka birimlerinden oluşan rijit birimdir. Çekirdek sıklıkla halkalara bağlı bağlayıcı gruplar ve düzlemsel substitüentler içerir. Kalamitik sıvı kristallerin çoğu aromatik halka içerir ve genellikle sentezi kolay olduğu için 1,4-fenil halkası seçilir.



Şekil 2.12 Heterosiklik çekirdek grubu

Terminal siyano grubu bulunan ve konjugasyonun olduğu aromatik çekirdek; pozitif dielektrik anizotropiye ve bunun sonucu yüksek optik anizotropiye sahiptir. Viskoziteleri düşük olup, kimyasal ve fotokimyasal olarak dayanıklıdır. Bu maddeler saat ve hesap makinesi göstergelerinde kullanılmaktadırlar [19].

#### **2.4.2 Sıvı Kristallerde Uç Gruplar**

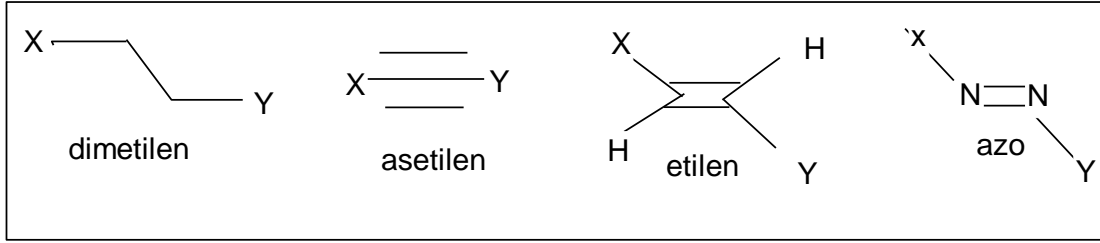
Sıvı kristallerde her zaman uç gruplar kullanılır. Çok sayıda değişik uç gruplar kullanılabilir. Bunların en önemlileri; küçük ve polar bir substitüent veya alkil ya da alkoksi gibi uzun ve düz bir hidrokarbon zinciridir. Uzun alkil veya alkoksi zincirleri katı çekirdek yapısına esneklik sağlarlar. Alkil /alkoksi zincirleri moleküler yönelmeleri dayanıklı hale getirirler. Polar gruplar moleküller arası çekme kuvvetlerine neden olurlar ve moleküler yönelmeyi dayanıklı hale getirirler. Uç grupların seçimi, spesifik sıvı kristal fazın oluşumu için çok önemlidir .

Nematik maddelerin fiziksel özellikleri uç birim seçiminden etkilenir. Polar bir uç grup olan siyano grubu pozitif dielektrik anizotropiye neden olur. Öte yandan apolar alkil zinciri nötraldir. Uç gruplardaki sterik etki ve polarite maddenin viskozitesini etkiler. Uzun uç zincirler ve dallanmış uç zincirler; sterik engellemeden dolayı viskozitenin artmasına neden olur. Alkoksi zincirindeki ve karbonil grubundaki polar oksijen viskoziteyi artırır. Çekirdek yapısına bağlı fiziksel özellikler de uzun zincirler tarafından seyreltilmiş olur. Bu nedenle optikçe yüksek anizotropi isteniyorsa, alkil zincirleri mümkün olduğunca kısa tutulmalıdır. Aromatik çekirdek ile konjugasyon oluşturan polar gruplar yüksek anizotropiyi oluştururlar. Örneğin siyano grubu alkil zincirinden daha fazla anizotropiye neden olur [19].

#### **2.4.3 Sıvı Kristallerde Bağlayıcı Gruplar**

Bağlayıcı gruplar normalde çekirdeğin bir tarafını diğer tarafa bağlayan gruplardır. Bazen de uç zincirleri çekirdeğe bağlarlar. Sıvı kristal fazın oluşumu için bağlayıcı gruplar çekirdeğin doğrusallığını korumalıdır ve yapının diğer taraflarına da uygun olmalıdır. Bağlayıcı gruplar; sıvı kristal fazın dayanıklılığının artması ve molekül çekirdeğinin daha uzun, polar, anizotropik olması için kullanılırlar. Böylece erime noktası yükselir ve sıvı kristal faz aralığı genişler. Bağlayıcı grup içeren maddelerin sentezi genellikle daha kolaydır. En çok kullanılan bağlayıcı gruplar azo(  $-N\equiv N-$ ) ve

schiff bazı (-CH=N-) dir. Bu bağlayıcı gruplar iki aromatik halkayı birleştirmek için kullanılırlar. Böylece konjugasyon daha uzun bir moleküle dağılmış olur.



Şekil 2.13 Sıvı kristallerde kullanılan bağlayıcı gruplar

Bağlayıcı gruplar içeren moleküller daha dayanıklı nematik faza sahiptir ve erime noktası daha yüksektir. Bağlayıcı gruplar fiziksel özelliklerinden dolayı, uygulamalar için maddelerin oluşturulmasında avantajlı değildirler. Bağlayıcı gruplar dayanıksız olmalarına rağmen ester bağlayıcı birimi oldukça dayanıklıdır. Buna rağmen bağlayıcı gruplar daha çok fiziksel özellikleri etkileyerek, uygun ergime noktasını bulmak ve istenilen sıvı kristal davranışını sağlamak için kullanılırlar [19].

#### 2.4.4 Sıvı Kristallerde Düzlemsel Substitüentler

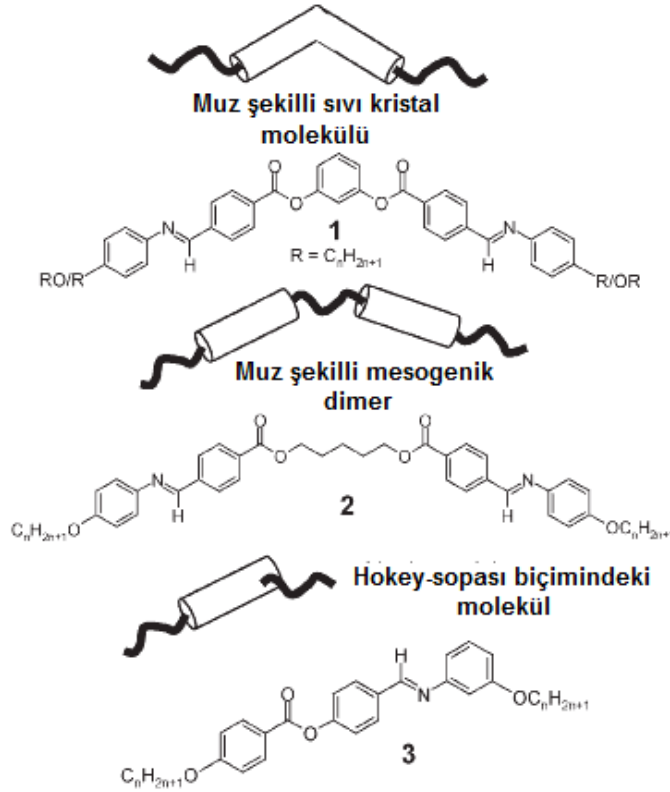
Değişik çevre koşullarında, birçok farklı sıvı kristale farklı düzlemsel substitüentler (örneğin F, Cl, CN, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>) katılabilir. Düzlemsel substitüentler molekülün doğrusal ekseninin dışına doğru ve genellikle bir aromatik çekirdeğin kenarına takılırlar. Bununla birlikte düzlemsel substitüentler siklik olmayan çekirdek birimlere de takılabilirler. Örneğin sikloheksan halkasında düzlemsel flor substitüenti ve düzlemsel siyano grupları olan birçok madde sentezlenmiştir. Molekülün bir kenarında olan substitüentin veya grubun, molekülün paketlenmesini engelleyeceği ve bu nedenle sıvı kristal fazın dayanıklılığını düşüreceği sanılırdı. Fakat moleküler paketlenmenin engellenmesinin uygulamada istenilen mezomorfik ve fiziksel özelliklere olumlu etkisi olduğu görülmüştür. Ayrıca düzlemsel substitüentlerin kullanılması ile birkaç ilginç ve kullanışlı madde oluşturulmuştur. Düzlemsel substitüsyon nematik ve simetik fazlar için önemlidir. Fakat, düzlemsel substitüent grupların varlığı tabakasal düzenlenmeyi bozduğundan simetik faz dayanıklılığı nematik faz dayanıklılığına kıyasla büyük ölçüde azalır[17].

### BÜKÜLMÜŞ-ÇEKİRDEKLİ SIVI KRİSTALLER

#### 3.1 Genel Bilgi

Bükülmüş-çekirdekli (bumerang, kavisli, “bent-core”, muz şekilli) sıvı kristallerin ayrıcalıklı özellikleri 1996 da keşfedilmesine rağmen bazı muz şekilli mesogenlerin sentezi 20.yüzyılın başlarına dayanmaktadır[1]. 1996 da Niori [7] ve arkadaşları tarafından yapılan deneyler sonucunda bazı sıvı kristallerin lineer çekirdek yerine bükülmüş çekirdek yapısında olan mezofazlarının, kiral olmamasına rağmen polar düzen ve kiral özellik taşıdığı sonucuna varılmıştır. Bu makroskopik polar düzenleme ve kiralite özelliği sıvı kristal araştırmalarında önemli bir konu olmuştur.

Şekil 3.1 de görüldüğü üzere bükülmüş çekirdekli sıvı kristaller (muz şekilli kristaller) üç ana gruba ayrılır: a) oldukça rijt aromatik halkaya sahip, resorsinolden elde edilen bükülmüş-çekirdekli moleküller; b) halkalı yapıda olmayan, dimer yapıdaki bir çekirdek grubuna sahip bükülmüş-çekirdekli mezogenik dimer; c) aromatik halkalı çekirdeğe meta pozisyonunda alkil zinciri eklenmesiyle oluşan hokey sopası biçimindeki moleküller[2]. Bükülmüş-çekirdekli sıvı kristallerin  $B_n$  ( $n= 1- 8$ ) ile gösterilen 8 faz meydana getirdiği bilinmektedir [25].



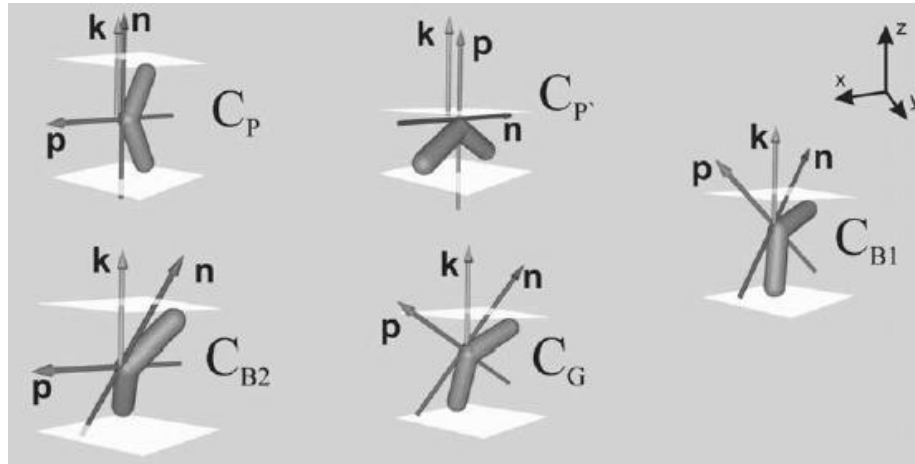
Şekil 3.1 Bükülmüş-Çekirdekli sıvı kristallerin üç ana grubu ve kimyasal yapısını gösteren şema

### 3.2 Bükülmüş-Çekirdekli (Muz-Şekilli) Sıvı Kristal Moleküllerin Faz Yapısı

Bükülmüş-çekirdekli kristallerin mezofazlarının en önemli özelliklerinden biri akiral moleküllerin simetrik yapılarının anlık olarak bozulmasıdır. Bükülmüş-çekirdekli sıvı kristaller iki vektörle tanımlanır; biri molekülün uzun eksenini boyunca tanımlanan “n” ile gösterilen vektör, diğeri eğimin yönünü gösteren “p” vektörüdür. Moleküllerin paketlenmenin engellenmiş olması nedeniyle bükülmüş-çekirdekli sıvı kristal molekülleri düzlemlere ayrılma eğilimindedir. Tabaka normali “k”, n ve p vektöründen bağımsız olarak tanımlanır ve bu üç vektörün farklı simetrisi sonucu çeşitli mezofaz yapıları oluşur[26]. Bu vektörlerin değişkenliğinden dolayı fazla sayıda bükülmüş-çekirdekli sıvı kristal mezofazları oluşmaktadır. Bu moleküllerin simetrik tabakada düzeni ile ilgili pek çok olasılık vardır. Çizelge 3.1 ve Şekil 3.2 de simetri düzenlemeleri gösterilmektedir.

Çizelge 3.1 Bükülmüş-Çekirdekli sıvı kristallerin simetrik yapıları

Tür	Simetri	Elektro-Optik	Heliks yapısı
$C_P$	$C_{2v}$	Ferri- veya ferroelektrik $P = (P_x, 0, 0)$	Yok
$C_P$	$C_{2v}$	Ferri- veya ferroelektrik $P = (0, 0, P_z)$	Yok
$C_{B2}$	$C_2$	Ferri- veya ferroelektrik $P = (P_x, 0, 0)$	Var
$C_{B1}$	$C_{1h}$	Ferri- veya ferroelektrik $P = (P_x, 0, P_z)$	Yok
$C_G$	$C_1$	Ferri- veya ferroelektrik $P = (P_x, P_y, P_z)$	Var

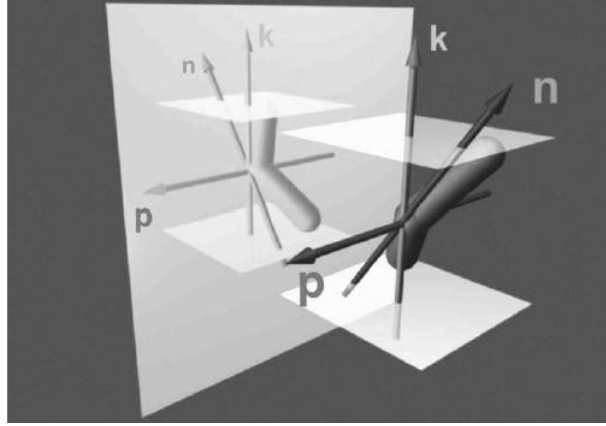


Şekil 3.2 Simetrik tabakadaki olası moleküler düzenler

Thisayukta ve çalışma arkadaşları [27] kiral uç zincir içeren bükülmüş-çekirdekli sıvı kristal sentezleyerek akiral mezogenlerin simetrik faz düzen oluşturmalarının etkisini incelemiştir. Sonuç olarak fazın kiralitesinin, molekülün kiral oluşundan değil moleküllerarası sterik etkileşimden meydana geldiğini bulmuşlardır.

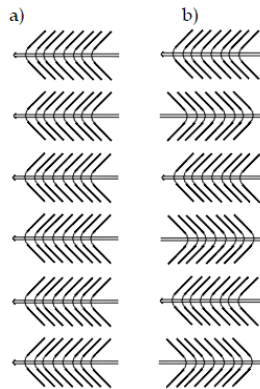
Şekil 3.2 de gösterilen akiral bükülmüş çekirdekli moleküllerin mezofazlarında göze çarpan bir özellik, akiral simetriyi kendiliğinden kırmalarıdır. Şekil 3.2 deki polar

yapılar arasında  $C_{B_2}$  ve  $C_G$  ile gösterilen iki faz kiraldır.  $C_{B_2}$  fazı, bazı yayınlarda  $B_2$  fazı olarak isimlendirilirken bazı yayınlarda SmCP olarak da gösterilmektedir.  $B_2$  mezofazında moleküller akiraldır ve mezofaz yapısı sonucu kiralite ortaya çıkar. Şekil 3.3 de gösterilen  $p$ ,  $n$ ,  $k$  vektörü eğer  $[n \times k] \cdot p = q \neq 0$  ise eş düzlemseldir. Bu durum yalancı bir vektör (pseudo-vector) ortaya çıkarmakta ve kiraliteye sebep olmaktadır.  $q > 0$  veya  $q < 0$  olduğu durumlarda Şekil 3.3 de gösterildiği gibi ayna simetrisi yoktur [28].



Şekil 3.3 SmC fazının yapısal kiralitesi

Simetrik tabakadaki polar düzenlenmiş olan moleküllerin yanı sıra tabakaların düzenleniş şekli SmCP tabakaları için geniş bir araştırma konusu olmuştur. Bu düzenlemeye ait iki arayüzde yüzeylearası düzenlenme ihtimali vardır. Bitişik tabakaların polarizasyon vektörlerinin yönelimlerini gösteren 2 ihtimal vardır. Bu durum dışında bitişik tabakaların polarizasyon vektörlerinin yönelimleri Şekil 3.4 de gösterildiği gibi ferroelektrik (FE) ve antiferroelektrik (AFE) olabilmektedir.

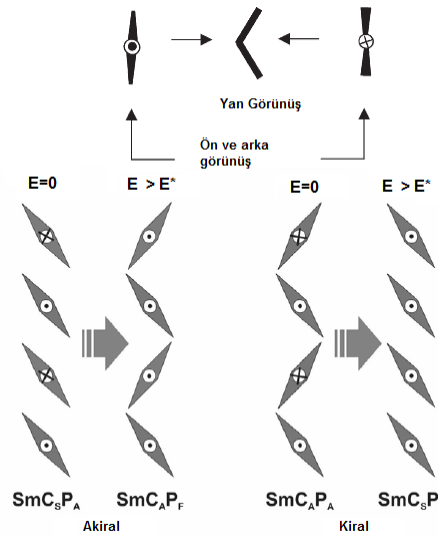


Şekil3.4 Tabaka düzeni farklı iki bükülmüş-çekirdekli sıvı kristal molekül  
a) Ferroelektrik b) Antiferroelektrik

Çoğu durumda temel hal antiferroelektriktir ve tabakalar arasında elektrik alanı uygulaması sonucu ferroelektrik hale gelebilmektedir.

Daha önce belirtildiği gibi her tabaka kiraldir. Oluşan dört farklı durumdan ikisi makroskopik olarak kiral ( $SmC_A P_A$  ve  $SmC_S P_F$ ) diğer iki yapı ise akiral (veya rasemik) ( $SmC_S P_A$  ve  $SmC_A P_F$ ) dir. Temel antiferroelektrik hal elektrik alan uygulaması sonucu elektro-optik özellik değiştirerek ferroelektrik hale gelmektedir. (Şekil3.5) Tabakaların kiralitesi ise genelde korunmaktadır[26].

Sıvı kristal moleküllerinin ferroelektrik özellik göstermesinin temelinde kiralite olduğuna inanılmıştır. Fakat araştırmalar sonucunda ferroelektrik özelliğin polar düzenlenmenin bir sonucu olduğunu göstermiştir [29].



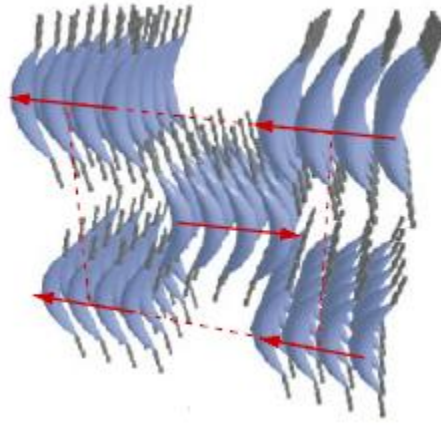
Şekil 3.5 Çeşitli simetrik tabakaların SmCP fazında tabaka yapılarının değişimi. E: elektrik alan enerjisi, E\* : eşik elektrik alan enerjisi [26]

### 3.3 Bükülmüş-Çekirdekli Sıvı Kristallerin Fazları

Bükülmüş-çekirdekli sıvı kristallerin mezogenik yapıları X-ışınları difraksiyonu ve farklı tekniklerin kullanılması sonucu belirlenmiş ve sınıflandırılmıştır. Bükülmüş-çekirdekli sıvı kristaller keşfedildikten sonra, başta yedi mezogenik faz olduğu belirtilmiştir. Bu fazlar B<sub>1-7</sub> olarak gösterilmektedir. ‘B’ nin anlamı eğim, muz, yay, ya da “boomerang”dır. Sonradan keşfedilen B<sub>8</sub> fazı ile birlikte, geleneksel kalamitik (çubuk şeklindeki) fazlardan ayırmak için bu fazlara “muz fazları” adı da verilmektedir.

### **B<sub>1</sub> fazı**

Kolumnar yapısı nedeniyle kolumnar faz olarak kategorilenmiştir. Polarize mikroskop altında incelendiğinde diskotik sıvı kristale benzer mozaik yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 3.6). NMR ölçümleri sonucu yönelimsel düzen parametresi 0.84 ve moleküler bükülme açısı  $120^\circ$  olarak bulunmuştur. Yönelimsel düzen parametresi, molekülün uzun eksenini boyunca tanımlanan “n” ile gösterilen vektör etrafında moleküllerin dağılımını belirtir. Moleküler bükülme açısı bükülmüş çekirdekli sıvı kristallerin uç zincir ve kanatlardaki fenil halkalarının merkezdeki fenil halkasına yaptığı açılarının ortalamasıdır. Her iki parametre de sıcaklıktan bağımsızdır [25].



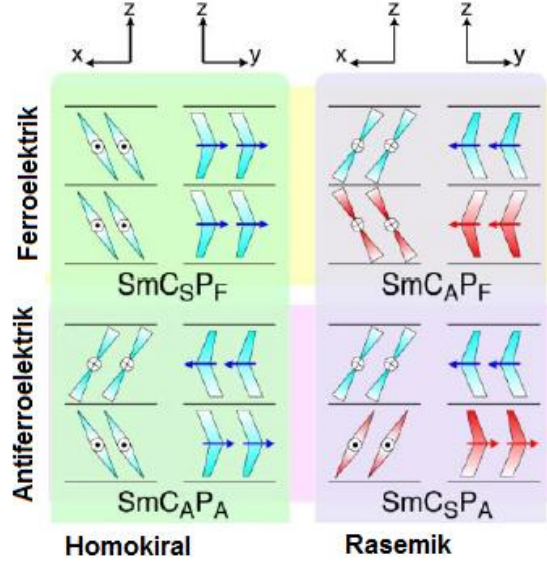
Şekil 3.6 B<sub>1</sub> fazının ikiboyutlu modeli [25]

Amaranatha Reddy ve çalışma arkadaşları [2] uzun kuyruk zincire sahip florlanmış bileşiklerin B<sub>1</sub> benzeri faz meydana getirdiğini göstermiştir.

### **B<sub>2</sub> fazı**

B<sub>2</sub> fazı en çok araştırma konusu olan fazlardandır. B<sub>2</sub> fazı polar düzene sahip eğimli simetrik bir mezofazdır. Yapısı tam olarak Weissflog[30], Heppke [31], Link ve çalışma arkadaşları [32] tarafından aydınlatılmıştır. Polar ve kiral tabaka yapısı iki farklı simetri bozulması sonucu oluşmaktadır ; i) Bütün moleküler eğim bir tabakada aynı yöne doğrudur ii) Uzun moleküler eksen normal tabakadan (SimetrikC ye benzer) eğimlidir. B<sub>2</sub> mezofazında ve SmC\* da simetri eksenini C<sub>2</sub> olmasına rağmen, B<sub>2</sub> mezofazında kiralite SmC\* da olduğu gibi süper sarmal yapıdan meydana gelmez. Şekil 3.7 te görüldüğü gibi ikisi makroskopik rasemik tabaka yapısı (SmC<sub>S</sub> P<sub>A</sub> ve

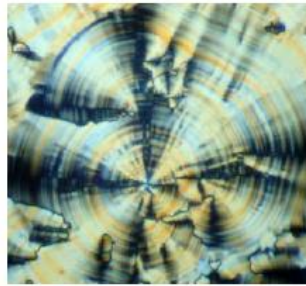
$SmC_{AF}$  ve 2 makroskopik kiral (kümelenme) tabaka ( $SmC_{AA}$  ve  $SmC_{SF}$ ) yapısıdır. Her iki durum enantiyomerik yapıya örnektir.



Şekil 3.7 Polar B<sub>2</sub> fazları

### B<sub>3</sub> fazı

B<sub>3</sub> fazı ince tabakadan oluşan eğimli bir kristal fazdır ve elektrik alan değişimi görülmemektedir (Şekil 3.8). Daha önceleri bu faza SmX<sub>2</sub> veya HexB<sub>6</sub> adı verilmiştir. Faz elektrik alan yokluğunda anlık polar düzenleme göstermektedir. B<sub>3</sub> fazının dielektrik karakterizasyonu Salfetnikova ve çalışma gurubu [33] tarafından yapılmıştır. B<sub>3</sub> fazının kristal özeliğinden dolayı bu faz gerçek mezofaz olarak düşünülmemektedir.



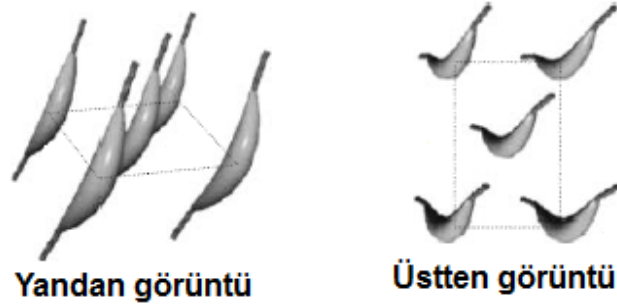
Şekil 3.8 B<sub>3</sub> fazının yapısı [25]

### **B<sub>4</sub> fazı**

B<sub>3</sub> fazında olduğu gibi B<sub>4</sub> fazı da kristal yapıda olduğu için gerçek bir mezofaz olarak düşünülmemelidir. B<sub>4</sub> fazı sarmal yapıya sahiptir ve en belirgin özelliği yoğun mavi rengidir. SmBlue ismi B<sub>4</sub> fazının eski ismidir, fakat kiral kalamitik moleküllerden oluşan geleneksel simektik mavi fazlarla karıştırılmaması gerekir. B<sub>4</sub> ten B<sub>7</sub> ye geçiş gözlenmesine rağmen genelde B<sub>4</sub> fazı B<sub>2</sub> fazının düşük sıcaklıklarında oluşmaktadır.

### **B<sub>5</sub> fazı**

B<sub>2</sub> fazının soğutulmasıyla oluşur ve bu fazla benzer bazı özellikler göstermektedir (Şekil 3.9). Elektro-optik özellik, dokusu ve simetri özelliği aynıdır. B<sub>5</sub> fazı nadir görüldüğü için bu fazla ilgili çok detaylı bir çalışma yapılmamıştır.



Şekil 3.9 B<sub>5</sub> fazının moleküler paketlenmesini gösteren modeller [25].

### **B<sub>6</sub> fazı**

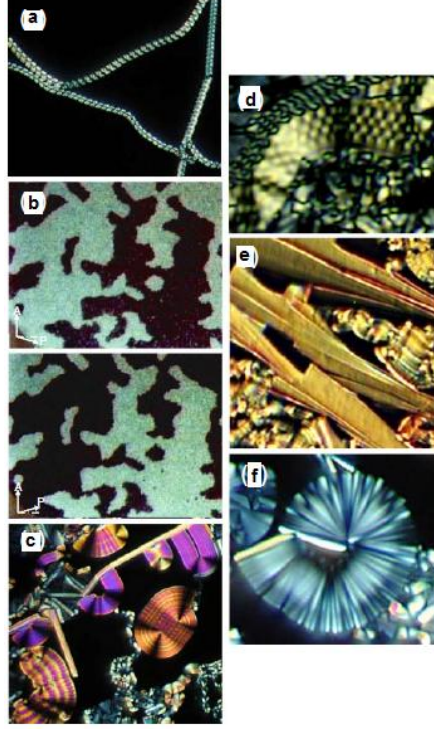
B<sub>6</sub> fazı (Şekil 3.10) uç zinciri (kuyruk) çok kısa olan bükülmüş-çekirdekli bileşiklerde ortaya çıkmaktadır. Eğimli iç içe girmiş simektik fazlardır ( $SmC_c$ ,  $Sm_{int}$  or  $Sm_c$ ) ve tabaka boşlukları molekül boyunun yarısından daha azdır. B<sub>6</sub> fazı B<sub>2</sub> fazının polar simektik tabakalarının çökmesiyle meydana gelmektedir. Uç zincirin uzunluğunun artmasıyla birlikte B<sub>6</sub>- B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub> geçişi gözlenmektedir



Şekil 3.10 B<sub>6</sub> fazının moleküler düzenlemesi [25]

### **B<sub>7</sub> fazı**

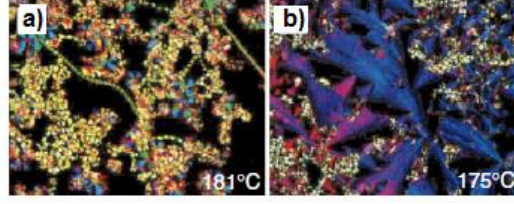
B<sub>7</sub> fazı çift sarmal yapısı nedeniyle, polarize optik mikroskop altında en büyüleyici görüntüye sahip fazdır. Şekil 3.11 de görüldüğü gibi bu görüntü spiral, kiral, daire biçiminde, dama tahtası, muz-lifi şeklinde, akordeon benzeri yapıya aittir. Coleman ve çalışma arkadaşlarının [34] uyguladığı tekniklerle B<sub>7</sub> mezofazının akıcı polar simetrik sıvı kristal olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.11 B<sub>7</sub> fazları a)spiral b) kiral ayrılmış mikro yapı c) daire biçiminde d) dama tahtası yapısı e) muz-lifi şeklinde f) akordeona benzer yapı [25]

### **B<sub>8</sub> fazı**

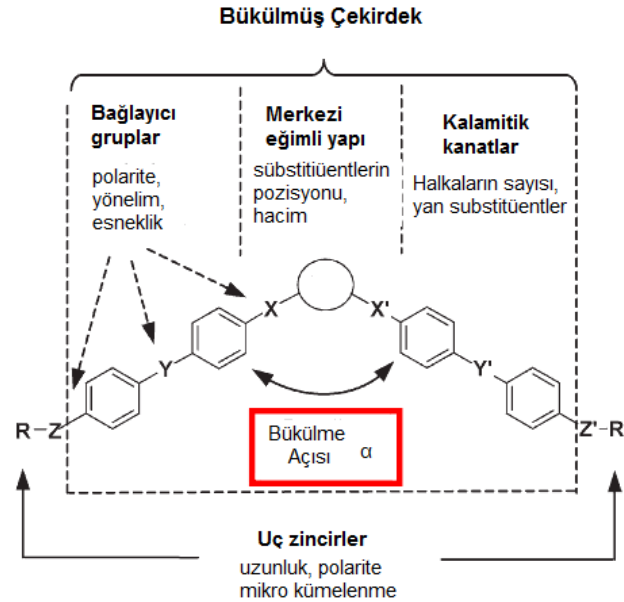
Bu faz, ilk yedi B<sub>n</sub> fazından sonra bulunmuştur. Şekil 3.12 de görülen bileşik simetrik ve 10 karbonlu uç zincirlerden oluşmaktadır. Bileşiğin daha kısa uç zincirlerinden oluşan farklı yapıları B<sub>8</sub> özelliği göstermez. Şekil 12a ve b' de B<sub>8</sub> in mikro fotoğrafları gösterilmiştir. İzotropik fazdan, kademeli soğutma sonucu elde edilen B<sub>8</sub> fazına ait spiral yapılar gözükmemektedir. B<sub>8</sub> fazı antiferroelektrik davranış göstermektedir [25].



Şekil 3.12 B<sub>8</sub> fazının mikrofotografaları a)181°C b)175°C [25]

### 3.4 Bükülmüş-Çekirdekli (Muz Şekilli) Sıvı Kristallerin Yapısı

Bükülmüş-çekirdekli (muz şekilli) sıvı kristallerde polarite ve kiralite, moleküler yapı ve moleküller arası etkileşime bağlıdır. Bükülmüş-çekirdekli mezogenler sert bir çekirdeğin doğrusal olmayan şekilde bağlanması ile oluşur (Şekil 3.13). Mezogenik gruplar çoğunlukla aralarında çeşitli bağlayıcı gruplar (X ve X') bulunan ve birinde para pozisyonunda uç zincirler içeren iki aromatik halkadan meydana gelen kalamitik moleküllerden oluşur. Kalamitik moleküller merkezi benzen halkasına 1 ve 3 pozisyonunda bağlanırlar ve kalamitik moleküller arası açı yaklaşık 120° civarında olur. Kalamitik moleküllerin aromatik yapıları bağlayıcı gruplarla (Y ve Y') bağlanır ve bu gruplar moleküle bir miktar esneklik katar. Çoğu durumda bu bağlayıcı gruplar ester grupları, çifte bağlı veya uç bağlı gruplar, karbonil grubu gibi birimlerden oluşabilmektedir



Şekil 3.13 Bükülmüş-çekirdekli moleküllerin genel yapısı

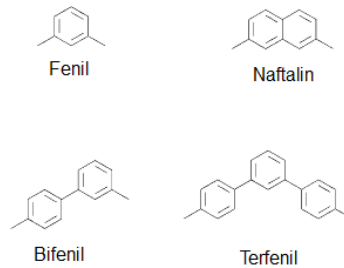
Katı birimlerin uzunluğu (halka sayısı) ve merkez birime bükülme açısı (eğilme açısı) polar düzenlenen mezofazların oluşumu için çok önemlidir. Bükülmüş-çekirdekli mezogenlerin özelliklerini oluşturan bükülme açısı, molekülün kimyasal yapısına bağlı olarak  $105^\circ$  ve  $140^\circ$  arasında değişebilir. Bükülme açısının değiştirilmesi 6 halkalı yerine 5 halkalı heterosiklikler kullanılarak ya da merkez sert çekirdek birimine substitüenler eklenerek gerçekleştirilir.

Üç fenil halkası hokey sopası şeklinde molekül oluşması için yeterlidir. Polar düzenlemeleri elde etmek için gerekli olan halka sayısı 4 (iki kalamitik mesogenin sert çekirdek etrafında dimerleşmesi) ya da 5 tir[2]. Artan halka sayısı ile geçiş sıcaklıklarının da arttığı görülmüştür[14].

### 3.4.1. Merkezi Çekirdek Birimler

1,3-disubstitüe benzen halkası, 2,6- disubstitüe piridin halkası, 2,7- disubstitüe naftalin birimi ya da 1,3- disubstitüe bifenil birimi merkez sert çekirdek olarak en çok kullanılan yapılarıdır. 6 üyeli benzen ya da piridin gibi heteroaromatik halkalar birçok durumda merkezi sert çekirdek birimi olarak kullanılmıştır.

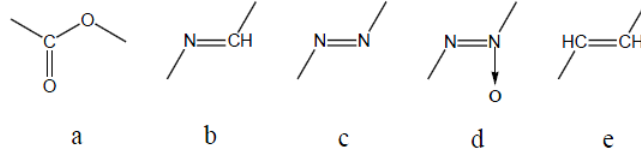
Genellikle sert çekirdek biriminin (Şekil 3.14) büyüklüğünün artması (fenil<bifenil< naftalen< m-terfenil) kararlı kolumnar fazlar oluşturur [2]



Şekil 3.14 Farklı çekirdek birimleri

### 3.4.2. Bağlayıcı Gruplar

Bağlayıcı grubun türü bükülmüş-çekirdekli sıvı kristaller için önemli bir özelliktir. Kalamitik moleküller için kullanılan bağlayıcı gruplar bükülmüş-çekirdekli mesogenler için de kullanılır. Şekil 3.15 te bazı bağlayıcı gruplara ait örnekler gösterilmektedir.



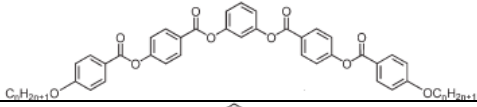
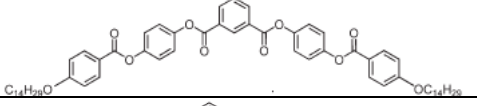
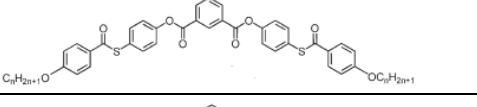
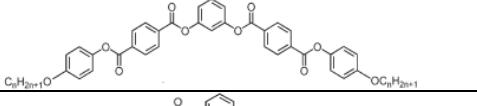
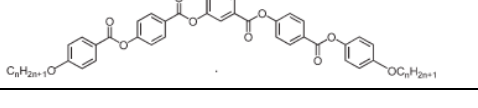
Şekil 3.15 Bükülmüş-çekirdekli sıvı kristal moleküllerine ait bazı bağlayıcı gruplar  
a)karboksil b) azometin c)azo d) azoksi e ) etilen grupları

Bağlayıcı gruplar mezofaz özellikleri için önemlidir; esneklik sağlar ve moleküllerin polaritesini etkiler. Bağlayıcı grubunun elektron alması veya verme özelliği , aromatik halkanın elektron yoğunluğunu ve kısmi polaritesini belirler. Aromatik halkalar arasındaki asimetrik bağlayıcı grupların yönü önemlidir.

Bazı bağlayıcı gruplar (azometin, etilen gibi) aromatik halka ile birlikte geniş konjuge sistem oluşturmaktadır halbuki ester grubu tamamen konjuge bir yapı oluşturmaz. Bükülmüş-çekirdekli sıvı kristal moleküllerinde konjugasyon etkisi hala netleşmemiştir. Çifte bağlı imino (>C=NH), etilen(>C=C<) gibi gruplarda serbest dönme engellenmesine karşın ester grubundaki tek bağ üzerinden serbest dönme hareketi mümkündür. Başka bir deyişle bükülmüş-çekirdekli sıvı kristallerde bağlayıcı grup olarak imino grupları yerine ester grubuna sahip moleküller daha kolaylıkla bir düzen oluşturabilirler [26].

Çizelge 3.2 de bağlayıcı birimlerin yönlerinin sıvı kristal özelliklere çarpıcı etkileri ester tipi bileşiklerin izomerik serilerinde gösterilmiştir. Bileşik 1 in benzer serileri iki farklı tipte simetrik faz ve bir kolumnar faz sergiler. Merkez ve orta fenil halkalarındaki (X ve X') ester bağlayıcı gruplarının yönlerinin ters dönmesi sonucu sıvı kristal özelliklerin tamamen kaybolduğu görülmüştür(Bileşik 2). Benzer yapıdaki tiyoesterler (Bileşik 3) polar olmayan SmC fazı ve nematik faz sergilerler. Fakat orta ve dış fenil halkaları arasındaki ester bağlayıcı gruplarının (Y ve Y') yönlerinin ters dönmesi sonucu ferroelektrik ve antiferroelektrik polar simetrik fazlar oluşur (Bileşik 4). Eğer bütün karbonil grupları aynı yönde ise farklı kolumnar fazlar ve ferroelektrik polar simetrik fazlar oluşur(Bileşik 5) (Çizelge 3.2) [2].

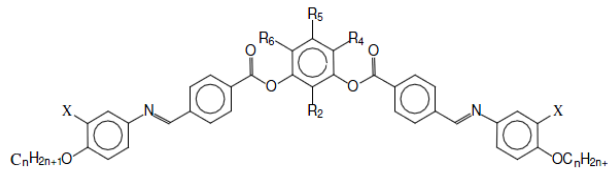
Çizelge 3.2 Bağlayıcı grupların sıvı kristal özelliklere etkileri

Bileşik	Molekül	Mezofaz
1		Sm <sub>c</sub> , Col <sub>r</sub> , SmCP <sub>A</sub>
2		Mezofaz yok
3		SmC, N
4		SmCP <sub>AF</sub> , SmCP <sub>FE</sub>
5		Col <sub>r</sub> SmCP <sub>FE</sub>

### 3.4.3. Yan substitüentler

Yan substitüentlerin üç büyük etkisi bulunmaktadır. Bu etkiler sırası ile molekül boyutu, moleküller arası ve molekül içi çekim gücünden kaynaklanan polarite ve yan substitüentlerin pozisyonuna bağlı etkileşimidir. Bu özellikler moleküler yapıyı etkilemektedir. Moleküler yapı da moleküler paketlenmeyi etkiler [26].

Şekil 3.17 de gösterilen bileşikte merkez biriminde bulunan resorsinole (Cl, CN, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>) substitüentleri ve uç halkalarının X pozisyonuna da (Cl, Br, CH<sub>3</sub>) gibi farklı substitüentler eklenerek meydana gelen mezofaz yapıları Dunemann ve çalışma arkadaşları [35] tarafından incelenmiştir. Benzer birçok bileşiğin tipik muz-şekilli sıvı kristal fazları oluşturmaya karşın (SmP, SmAP, B<sub>7</sub>) bu bileşiğin muz-şekilli sıvı kristal fazlarının yanında kalamitik simektik (SmA, SmC) ya da nematik fazlar da ortaya çıkardığı belirlenmiştir. Birçok durumda yan substitüentlerin, merkezi birimin özellikle R<sub>4</sub> ve /veya R<sub>6</sub> pozisyonuna bağlanması ile sıra dışı polimorfizm meydana gelmiştir.



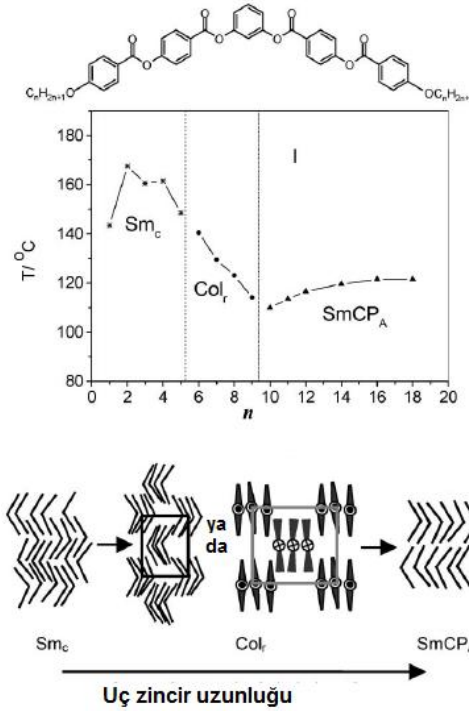
Şekil 3.16 Resorsinolden türetilmiş 5 halkalı bükülmüş-çekirdekli sıvı kristal molekülü [35]

4,6 –diklororesorsinol türevleri, örneğin (X=H) sadece nematik ya da simektik fazlar gösterirken, X pozisyonuna halojen atomları eklenmesi ile polar SmCP fazı , polar olmayan simektik fazlarla birlikte ortaya çıkmıştır.

5-floro-resorsinol türevlerinin X pozisyonunda farklı substitüentler varlığında gösterdikleri mezofazlar incelenmiştir. X pozisyonunda F substitüe oktiloksi homologları SmCP fazı ve B<sub>5</sub> fazı gösterirler. Klor substitüe homologlarda faz sırası izotropik –SmCP-B<sub>7</sub> olur. Oysa benzer brom substitüe bileşikler sadece SmCP fazı sergiler. Halojen substitüentlerin dış halkaya bağlanması ile tamamen farklı faz sıralarının ortaya çıkabileceği sonucuna varılabilir [35].

### 3.4.4 .Uç Zincirler

Bükülmüş-çekirdekli sıvı kristallerde uç zincir olarak; alkil ya da alkoksi zincirleri kullanılmıştır. Uçlardaki hidrokarbon zincir uzunluğunun artması faz yapısı için önemli bir role sahiptir. Zincir uzunluğunun artması simektik- kolumnar-SmCP<sub>A</sub> geçişlerine sebep olmaktadır (Şekil 3.17).



Şekil 3.17 Bükülmüş-çekirdekli sıvı kristal molekülündeki n-alkoksi zincir uzunluğu geçiş sıcaklığı ilişkisi ve mezofazların şekli [2]

Zincirde ifte bağların varlığı zincirin esnekliğini arttırmaktadır, berraklaşma sıcaklıklarında fazla bir değişikliğe neden olmamakta fakat erime noktalarını büyük bir ölçüde düşürmektedir. Ayrıca zincirlerin dallanmaları büyük önem taşımaktadır. Dallanma düşük erime noktalı ve camsı malzemelerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Daha önemlisi zincirin dallanması antiferroelektrikten ferroelektrik simetik fazlara geçişe de neden olabilmektedir [2].

### HESAPSAL YÖNTEMLER

Hesapsal kimya, tüm kimyasal yapılara ve tepkimelere moleküler düzeyde bakar ve moleküler yapının en dayanıklı olduğu geometrik parametreleri kullanarak, tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri bulmayı amaçlar.

#### 4.1 Moleküler Mekanik Yöntemleri

##### 4.1.1 Giriş

Moleküler mekanik yöntemleri, doğada belirlenebilen fizik yasaları ölçüsünde, kuantum mekaniğini kullanmaksızın, klasik fizik kanunlarına dayanarak moleküler özellik hakkında öngöründe bulunur [36].

Moleküler mekanik yöntemleri oldukça hızlı yöntemler olup, enzimler gibi çok büyük moleküler sistemleri dahi kolaylıkla hesaplayabilirler. Fakat genellikle normal haldeki sistemlere ilişkin parametreleri kullanırlar ve sonuç olarak bağ oluşumu-bağ kırılması işlemlerine ilişkin geometrileri bulamazlar [9].

Günümüzde pek çok değişik moleküler mekanik yöntemi vardır. Her yöntem tanımladığı kuvvet alanı ile karakterize edilir. Bir kuvvet alanı aşağıdaki özellikleri ile belirtilir:

- i.) Bir molekülün potansiyel enerjisinin atomlarının pozisyonlarına göre nasıl değiştiğini gösteren bir seri denklem,
- ii.) Bir elementin tüm özelliklerini belirleyen bir seri atom tipi
- iii.) Atom tipleri çevresine de bağlı olarak bir elementin pek çok değişik özelliği ve davranışını belirler. Örneğin bir karbonil grubundaki karbon atomu, üç hidrojene bağlı olan metil grubundaki karbon atomundan farklı olarak düşünülür. Atom tipi

hibridleşmeye, elektrik yüküne ve bağlı olduğu diğer atomlara göre değişir. Denklemleri ve atom tiplerini deneysel değerlere benzetmek için kullanılan parametre setleri kuvvet sabitlerini tanımlar.

Moleküler mekanik hesaplamaları moleküler sistemdeki elektronlarla hiç ilgilenmez. Bunun yerine çekirdekler arası etkileşimlere dayalı hesaplamaları gerçekleştirirler. Elektronik etkiler kullanılan parametreler yardımıyla kuvvet alanlarına katılmışlardır. Bu yaklaşım moleküler mekanik yöntemlerini hesapsal olarak kullanılmakta olan en ucuz yöntem haline getirir. Bu nedenle binlerce atom içeren çok büyük sistemler için dahi rahatlıkla kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemlerin de bazı kısıtlamaları mevcuttur. Bunlar arasında en önemli olanları aşağıda belirtilmiştir:

i.) Her kuvvet alanı parametrelerine bağlı olarak sadece kısıtlı sayıda molekül grubu için doğru sonuçlar verebilmektedir. Her molekül için doğru sonuç verebilecek belirli bir kuvvet alanı yoktur.

ii.) Elektronların hesaba katılmaması moleküler mekanik yöntemlerinin elektronik etkilerin üstün olduğu kimyasal olayları açıklayamadığını gösterir. Bu yöntemler bağ oluşumlarını ve bağ kırılmalarını asla açıklayamazlar. Elektronik yapıdan kaynaklanan moleküler özellikler moleküler mekanik hesaplamalarıyla bulunamazlar [37].

Moleküler mekanikteki bakış açısı, bir molekülü aralarında elastik restore edici kuvvetlerin bulunduğu bir atomlar topluluğu olarak düşünmektir. Bu kuvvetler moleküldeki her yapısal özelliğin değişimi ile ilgili olan basit fonksiyonlarla tanımlanır. Genelde her bağ gerilmesi, bağ bükülmesi, dihedral açı ve bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimler için ayrı fonksiyonlar kullanılır. Bu fonksiyonların tümü belirli bir molekül için kuvvet alanını tanımlar.

Sterik enerji,  $E$ , kuvvet alanına bağlı olarak tanımlanır. Bu enerjinin fiziksel bir anlamı yoktur. Fakat belirli bir moleküler konformasyonun tüm bağ uzunluklarının, bağ açılarının ideal değerlerinde olduğu ve ideal bir geometriden saptığındaki enerji değişimlerini sembolize eder.

$$E = \sum_B E_B + \sum_A E_A + \sum_D E_D + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i} (E_{nbij} + E_{elij}) \quad (4.1)$$

$E_B$  kendi ideal değerinden sapsmış, gerilmiş veya gevşemiş olan bağıın enerjisi;  $E_A$  kendi ideal değerinden sapsmış olan bağ açısının enerjisi;  $E_D$  kendi ideal değerinden sapsmış, dönmüş olan dihedral açının enerjisi;  $E_{nbij}$  ve  $E_{elij}$  birbirine bağlı olmayan  $i$  ve  $j$  atom

çiftleri arasındaki Lennard-Jones ve elektrostatik etkileşimleri simgelemektedir. N ise sistemdeki atom sayısıdır. Bağ gerilmeleri genellikle;

$$E_B = \frac{1}{2} k_b (l - l_0)^2 \quad (4.2)$$

şeklindeki harmonik potansiyelle gösterilir. Burada  $l$  gerilmiş veya gevşemiş olan bağ uzunluğunu  $l_0$  ise bu bağın gerçek uzunluğunu gösterir.  $k_b$  bağ dönmesine ait olan kuvvet sabitidir. Eğer bir C-C bağı en düşük enerjili ideal değeri olan  $l_0 = 1.23 \text{ \AA}$  dan daha uzun bir değere gerilmiş olursa ve bunun sonucu olarak sterik enerjiye eşitlik (4.1)'in birinci terimiyle gösterilen bir katkı gelir. Aynı şekilde  $E_A$  ve  $E_D$  bağ açısı ve dihedral açıdaki değişimler harmonik bir potansiyel ve Fourier Serisi ile gösterilir.

$$E_B = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (4.3a)$$

$$E_D = \sum_m \frac{1}{2} k_{\phi_m} [1 + \cos(m\phi - \delta)] \quad (4.3b)$$

Bu eşitliklerde  $\theta$  ve  $\theta_0$  değişmiş ve gerçek bağ açılarını;  $\Phi$  dihedral açısı;  $\delta$  bir faz açısını;  $K_\Phi$ ,  $K_{\phi_m}$  kuvvet sabitlerini göstermektedir.  $m$  ise bir katsayıdır. Son olarak Lennard-Jones ve Coulomb potansiyelleri birbirlerine bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimleri göstermek için kullanılır.

$$E_{nbij} = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (4.4a)$$

$$E_{elij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (4.4b)$$

Burada  $r_{ij}$ ,  $i$  ve  $j$  atomları arası uzaklıktır.  $q_i$  ve  $q_j$  kısmi elektronik yükleri göstermektedir.

$$A_{ij} = (A_{ii} A_{jj})^{1/2} \quad (4.5)$$

$$C_{ij} = (C_{ii} C_{jj})^{1/2} \quad (4.6)$$

$A_{ii}$  ve  $C_{ii}$  Lennard-Jones parametreleri ( $\epsilon$  ve  $\sigma$ ) cinsinden

$$A_{ii} = 4 \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12} \quad (4.7)$$

$$C_{ii} = 4 \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^6 \quad (4.8)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitliklerde  $\epsilon$ , Lennard-Jones çukur derinliği;  $\sigma$ , iki nötral tanecik arası uzaklığı göstermektedir. Her moleküler konformasyon değişik bir enerjiye sahiptir. Bu nedenle  $E$ 'nin kendisinin fiziksel bir önemi yoktur. Fakat iki konformasyon

arasındaki sterik enerji farkı iki yapı arasındaki enerji farkına eşdeğerdir. Bu eşitliklerdeki terimler tek bir şekle sahip değildir. Potansiyel fonksiyonlarının şekli bir kuvvet alanından diğerine değişim göstermektedir. Fakat tüm kuvvet alanları, her moleküldeki belirli bir etkileşimin aynı olduğu gerçeğine dayanır.

Etandaki bir C-C gerilmesi, dekan ya da daha büyük bir moleküldeki C-C gerilmesi ile aynıdır. Kuvvet alanına ait parametreler bulunurken tüm kuvvet sabitleri standart olarak kabul edilen bazı küçük moleküllerin yapı ve enerjilerini belirleyecek biçimde optimize edilebilirler. Günümüzde kullanılmakta olan pek çok kuvvet alanı bulunmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı organik moleküller için MM3, MM2 ve MM1 genellikle son derece doğru yapı ve konformasyonel enerji vermektedir. Alkil zincirleri ve doymuş halkalar içeren moleküller pek çok kuvvet alanı tarafından tam ve doğru olarak açıklanabilmektedir. Fakat  $-N=N$ ,  $-F$  ve  $-CN$  gibi fonksiyonel grup içeren moleküllerde bu yöntem hassaslığını kaybetmektedir. Bu tür gruplara ait parametreler kuvvet alanlarında belirtilmiştir. Bu da fonksiyonel grupları içeren molekül sayısının az oluşunu göstermektedir. Metallerin değişik valenslerinin oluşu, kuvvet alanlarını kontrol etmek için kullanılan molekül serilerinde metal bulunmayışı, metal iyonları tarafından meydana getirilen polarizasyon etkileri, moleküler mekanik yöntemlerinin metal içeren moleküllere ilişkin hassas sonuçlar vermesini kısıtlar. Uygun bir kuvvet alanı seçildiği zaman bir moleküler mekanik yönteminin amacı, enerjiyi minimize ederek moleküler geometriyi optimize etmektir. Minimum enerjili bir konformasyonda sterik enerjiden kaynaklanan gerilim molekülün her noktasına yayılmıştır.

Tipik bir moleküler mekanik hesaplaması sırasıyla başlangıç bir geometriden başlayarak enerjiyi minimize eder ve minimum enerjili konformasyonu bulur. Daha sonra moleküldeki dihedral açıları değiştirerek yeni minimumlar arar ve yine enerjiyi minimize eder. Sonuç olarak potansiyel enerjide bir seri minimum bulunur. Bunlardan bir tanesi molekülün en düşük enerjili konformasyonunu gösterir.

N tane minimumu olan bir molekülün herhangi bir j konformasyonunda olması ihtimali Boltzmann dağılımına göre açıklanırsa:

$$P_j = \frac{e^{(-\Delta E_j / k_B T)}}{\sum_{i=1}^{N_{conf}} e^{(\Delta E_i / k_B T)}} \quad (4.9)$$

Burada  $\Delta E_i$ ,  $i$  konformasyonunun en düşük enerjili konformasyona göre bağıl enerjisini  $k_B$  ise Boltzmann sabitini göstermektedir. Bu eşitlik kullanılarak herhangi bir  $T$  sıcaklığında her değişik konformerin bulunabilme olasılığı belirlenebilir [20].

Moleküler mekanik yöntemlerinin başarısı kullanılan yaklaşımların başarısına bağlıdır. Moleküler mekanik, bir sistemdeki sadece etkileşimlerden oluşan basit bir modele dayanır. Bu etkileşimlere bağ gerilmeleri, açılar genişleme ve daralmaları ile tek bağlar etrafında yapılan dönme hareketlerinin katkıları neden olur. Bu katkılar Hooke Kanunu gibi çok basit teori ve fonksiyonlar ile ifade edilebilirler. Küçük moleküller için elde edilen deneysel bilgiler polimerler gibi büyük moleküllerin hesaplamalarında da rahatlıkla yazılabilir [38].

#### 4.1.2 Moleküler Mekanik Kuvvet Alanı

Moleküler modellemede kullanılan pek çok kuvvet alanı, molekül içi ve moleküller arası kuvvetlerin dört bileşenli bir modeliyle açıklanır. Enerjideki hatalar bağ uzunluklarının ve bağ açılarının denge değerlerinden sapmaları sonucu oluşur. Bağların dönmesi ile enerjinin nasıl değiştiğini gösteren bir fonksiyon vardır. Ayrıca kuvvet alanı sistemin birbiri ile bağılı olmayan parçaları arasındaki etkileşimleri içeren terimleri de içerir. Daha ileri kuvvet alanları bazı ek terimler de içerebilir. Fakat her zaman için bu dört bileşeni içermek durumundadır. Bu gösterimin en etkileyici özelliği bağ uzunlukları, bağ açıları ve bağlardaki dönmelerden dolayı değişen iç koordinatları rahatlıkla gösterebilmesidir. Bu da kuvvet alanı parametrelerindeki değişimlerin, sonuçları nasıl etkilediğini gösterir. Bu tür bir kuvvet alanı için fonksiyon aşağıda olduğu gibidir.

$$\begin{aligned} \tau(r^N) = & \sum_B \frac{k_i}{2} (l_i - l_{i,0})^2 + \sum_A \frac{k_i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum_m \frac{1}{2} k_{\phi_m} [1 + \cos(m\phi - \delta)] \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N (4\varepsilon_{ij} [(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^{12} - (\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^6] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}) \end{aligned} \quad (4.10)$$

$\tau(r^N)$  potansiyel enerjiyi gösterir.  $N$  taneciğin  $r$  pozisyonlarının bir fonksiyonudur. Diğer katkılar Eşitlik 4.10'da gösterilmiştir. Eşitliğin birinci terimi, birbirine bağılı atom çiftleri arasındaki etkileşimi modeller. Burada bağ uzunluğu  $l_i$  referans bir değer olan

$l_{io}$ 'dan uzaklaştığında enerji artışını harmonik bir potansiyel olarak göstermektedir. İkinci terim yine harmonik bir potansiyel ile modellenmiş ve moleküldeki tüm açılar için alınmış olan bir toplamdır. Üçüncü terim bağ döndükçe enerjinin nasıl değiştiğini gösterir. Dördüncü ve beşinci terimler ise bağlı olmayan atomlardan kaynaklanan etkileşimi gösterirler. Bu katkılar, değişik moleküllerdeki tüm atom çiftleri için veya en az üç bağ ile birbirinden ayrılmış fakat aynı molekülde olan atom çiftleri için hesaba katılmıştır. Dördüncü terim, Van der Waals etkileşimleri için Lennard-Jones potansiyelini, beşinci terim ise elektrostatik etkileşimler için Coulomb potansiyelini göstermektedir.

Bir kuvvet alanı tanımlamak için sadece fonksiyonel terimlerin tanımlanması yetersizdir, aynı zamanda parametrelerin de tanımlanması gerekir. İki farklı kuvvet alanı aynı fonksiyonu kullandıkları halde değişik parametrelerden yararlanabilirler. Aynı fonksiyonu değişik parametrelerle kullanan kuvvet alanları ve değişik fonksiyonlar içeren kuvvet alanları birbirine çok yakın sonuçlar verebilmektedir.

Moleküler modellemede kullanılan kuvvet alanları yapısal özellikleri belirlemek için tasarlanırlar. Fakat bunlar aynı zamanda moleküler spektra gibi değişik özelliklerin bulunması için de kullanılırlar. Ancak moleküler mekanik kuvvet alanları spektrayı çok doğru olarak veremezler. Genellikle bir kuvvet alanı belli özelliklerin bulunması için modellenir ve parametreleri de ona göre bulunur. Fonksiyonun ve parametrelerin taşınabilir olması kuvvet alanlarının en büyük özelliğidir. Taşınabilir olmak aynı parametre setinin her molekül için yeni bir parametre bulmak yerine birbirine benzer moleküllerden oluşan tüm bir seri için kullanılabileceği anlamına gelmektedir. Örneğin normal alkanlar için hangi molekül olursa olsun hep aynı parametreler kullanılır. Teorik tahminler yapabilmek için taşınabilirliğin gerçekten önemli olduğu görülebilir. Sadece bazı küçük sistemler için çok hassas bir hesaplama yapılması gerekirse ancak o zaman o moleküle özgü ayrı bir modelin yapılması gerekir. Diğer önemli nokta, kuvvet alanlarının ampirik oluşudur. Bir kuvvet alanının doğru bir şekli yoktur. Tabii ki bir fonksiyonel şekil bir diğerinden daha iyi sonuçlar veriyorsa o fonksiyonel şekil kullanılır. Bugün kullanılan kuvvet alanlarının pek çoğu birbirine çok benzemektedir. Yeni molekül grupları için yeni kuvvet alanları geliştirilirken daha iyi fonksiyonlar da bulunabilir.

Örneğin, propanda iki C-C bağı, sekiz tane de C-H bağı olmak üzere, on adet bağ vardır. C-C bağları simetrik olarak birbirinin eşdeğeridir. Fakat C-H bağları iki ayrı

gruba ayrılır. Bir grup merkezi karbon atomuna bağlı iki hidrojene karşılık gelir. Diğer grup ise metil karbonlarına bağlı olan altı hidrojene aittir. Bazı ileri kuvvet alanlarında bu iki değişik C-H bağı için değişik parametreler kullanılır. Fakat çoğu kuvvet alanlarında aynı bağ mertebeleri kullanılmaktadır. Bu da aynı parametrelerin pek çok değişik molekül için kullanılabilmesine örnek oluşturmaktadır. Propanda, bir tane C-C-C açısı, on tane C-C-H açısı ve yedi tane H-C-H açısı olmak üzere, 18 değişik açı bulunmaktadır. Bunlardan bazıları bağımsız olmamakla birlikte tüm açılar kuvvet alanı modelinde yer almaktadır. 18 adet dönme terimi bulunmaktadır. 12'si H-C-C-H dönmeleri, 6 tanesi ise H-C-C-C dönmeleridir. Bunların her biri trans ve gauche konformasyonlarında birer minimumları olan kosinüs serileri ile modellenmiştir. Son olarak hesaplanması gereken 27 adet bağı olmayan terim vardır. Bunların 21'i H-H etkileşimleri, 6'sı ise H-C etkileşimlerini göstermektedir. Elektrostatik katkı Coulomb Kanunu ve her atomdaki kısmi yük kullanılarak hesaplanır. Van der Waals katkısı ise uygun  $\epsilon_{ij}$  ve  $\sigma_{ij}$  parametrelerinin kullanımı ile birer Lennard-Jones potansiyeli olarak yazılır. Görüldüğü üzere propan gibi çok çok basit olan bir molekül için bile kuvvet alanı modeline pek çok sayıda terim konulmuştur. Böyle bir yöntemde terim sayısı 73 olmasına rağmen, kuantum mekaniksel ab initio hesaplamasında çözülmesi gereken integral sayısından çok azdır.

Moleküler mekanik kuvvet alanlarında kullanılan fonksiyonel şekiller genelde bilgisayar verimliliği ile hassasiyet arasında bir noktada kalırlar. Çok hassas ve doğru sonuçlar veren bir fonksiyon bilgisayar verimliliği açısından tatminkâr olmayabilir. Bilgisayarların gücü arttıkça daha ileri modellerin geliştirilmesi mümkün olacaktır. Enerji minimizasyonu ve moleküler dinamik gibi teknikler kullanabilmek için enerjinin atomik koordinatlarına göre birinci ve ikinci türevinin kullanılması gerekir.

Moleküler mekanik kullanılırken tüm kuvvet alanlarının ortak noktası atom tiplerinin tanımlanmasıdır. Atom tipi, atomun numarasından daha fazla bilgi içerir. Bunun için de atomun hibridleşme durumu ve bazen de çevresi ile ilgili bilgi yer alır. Örneğin pek çok kuvvet alanında  $sp^3$  karbon,  $sp^2$  karbon ve  $sp$  karbonların birbirinden ayrılması gereklidir. Her kuvvet alanı parametresi de bu atom tipleri cinsinden ifade edilir. Bu durumda tetrahedral bir karbon atomu için referans açısı  $109.5^\circ$  olmasına rağmen  $sp^2$  hibrid karbon atomu için bu değer  $120^\circ$ 'dir. Bazı kuvvet alanlarında atom tipleri hibridleşme olduğu kadar komşu çevreyi de tanımlar. Örneğin, MM2, MM3, MM4 kuvvet alanlarında Allinger ve grubunun, küçük moleküller için yaptıkları hesaplarda

$sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$  karbonil, siklopropan, radikal ve karbonyum iyonundaki atom tiplerini birbirinden ayrı olarak hesaba katmışlardır [49]. Kollman'ın AMBER kuvvet alanında altılı ve beşli iki halkanın birleştiği noktadaki karbon atomu, tek başına bulunan beşli bir halkadaki karbon atomundan daha farklı olarak tanımlanmıştır [38].

Diğer kuvvet alanları ise tüm atomları  $sp^2$  karbon tipi olarak kabul eder. Çok karakteristik yapıdaki moleküller için modelleme yapılırken daha karakteristik atom tipleri de tanımlanabilmektedir.

## 4.2 Elektronik Yapı Yöntemleri

### 4.2.1 Giriş

Elektronik yapı yöntemlerinin esas amacı atomların ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemektir. Elektronik yapı yöntemleri, kuantum mekaniği ilkelerini kullanarak moleküle ilişkin enerji ve diğer parametreleri Schrödinger denklemini çözerek elde eder.

Temelde elektronik yapı yöntemleri, moleküler orbitalleri atomik orbitallerin doğrusal bileşimleri olarak ifade ederek, çeşitli seküler determinanter kurarlar. Bu determinanterden birçok integraller oluşur. Seküler determinanteri çözerek dalga fonksiyonlarını belirlerler [10].

Çok küçük sistemler için dahi hesapların yapılabilmesi ve belli sonuçların elde edilmesi oldukça zordur. Bu nedenle elektronik yapı yöntemlerinde çözüm için bazı matematiksel ve fizikokimyasal yaklaşımlar kullanılır. Tüm bu yaklaşımlarda, elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Bu büyüklüklere dayalı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilir. Bu hesaplamalar aşağıda sıralandığı şekilde gerçekleşir:

- i) Sistemin Hamilton operatörü yazılır ve Schrödinger denklemi kurulur.
- ii) Dalga fonksiyonu için uygun bir matematiksel fonksiyon seçilir ve bu fonksiyonun değişken parametreleri bulunur.
- iii) Parametrelerdeki değişkenlere göre molekülün enerjisi için;

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (4.11)$$

eşitliğinin minimum değeri hesaplanır. Bu eşitlikte;

H: Hamilton Operatörü

$\Psi$ : Moleküler dalga fonksiyonu

$\Psi^*$ : Dalga fonksiyonunun eşlenik kompleksidir (Levine, 1983).

Elektronik Yapı Hesaplamaları, günümüzde kullanıldığı hali ile üç ana bölüme ayrılabilir.

1. Yarı ampirik yöntemler

2. Ab initio yöntemler

3. Yoğunluk Fonksiyoneli yöntemi (DFT)

Daha çok sayıdaki molekülün yapısını belirleyebilmek için yarı ampirik yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler bazı yaklaşımlara göre Hamilton operatörünün basitleştirilmiş şeklini kullanırlar. Aynı zamanda, deneysel bulgulara dayalı özel parametrelere ihtiyaç duyarlar. Her iki yöntemin sonucunda da esas olarak elektronik dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Daha sonra bu büyüklüklere bağlı olarak molekülün tüm fiziksel ve kimyasal bilgileri elde edilebilir. Örneğin dayanıklı bir molekülün en düşük enerjisi bu molekülün temel konumundaki yapısına karşılık gelir ve bu şekilde moleküldeki tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplanmış olur. Ayrıca bir reaksiyonda meydana gelen geçiş konumu komplekslerinin geometrik yapıları ve enerjileri de aynı yöntemlerle bulunabilir.

#### 4.2.1.1 Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda, sistemlerin konumları dalga fonksiyonu ile gösterilir. Dalga fonksiyonu; sistemin koordinatlarına ve zamana bağlı olan bir fonksiyondur. Potansiyel enerji zamana göre değişmediğinden dalga fonksiyonu koordinatlara ve zamana bağlı olan iki ayrı fonksiyonun çarpımı olarak yazılabilir. Bunun sonucunda Schrödinger denklemi iki ayrı parçaya ayrılmış olur [39]. Kimyasal hesaplamalarda odak nokta, zamandan bağımsız olan olaylardır ve bu nedenle zamandan bağımsız Schrödinger denklemi kullanılır. Schrödinger denkleminin özdeğerleri değişik durağan hallere karşılık gelir [37].

Kuantum mekaniğinin temeli olan Schrödinger denklemi;

$$H\Psi = E\Psi \quad (4.12)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte; H, Hamilton operatörü; E, sistemin toplam enerjisi;  $\Psi$ , dalga fonksiyonunu göstermektedir [40]. Hamilton operatörü sistemin toplam enerji

operatörüdür. E, sabit bir değer olup Hamilton operatörünün özdeğeridir. Dalga fonksiyonu ise Hamilton operatörünün öz fonksiyonudur. Moleküler sistemin Hamilton operatörü, elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerji operatörleri, molekülde yer alan tüm yüklü tanecikler arasındaki elektrostatik etkileşimler, çekirdeklerin ve elektronların spin ve orbital hareketlerinden kaynaklanan manyetik momentler arasındaki etkileşimleri içerir. Bu nedenle, moleküler orbital hesaplamaları yapılırken moleküle ait olan Hamilton operatörünün tamamı kullanılmaz. İleride açıklanacak olan bazı yaklaşımların kullanımı ile çekirdeklere ait olan kinetik enerji operatörleri ihmal edilir ve manyetik etkileşimlerin olmadığı kabul edilir. Sonuçta, molekülün elektronik enerjisi E'ye karşılık gelen Hamilton operatörü;

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^n \left( Z_{\mu} / r_{\mu i} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n 1 / r_{ij} \quad (4.13)$$

şeklini alır [41]. Bu eşitlikte i ve j altlıkları n tane elektron için,  $\mu$  ise N tane çekirdek için kullanılmıştır. Eşitlik (4.13)'deki birinci terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim çekirdekler ile elektronlar arasındaki Coulomb çekme enerjisini, üçüncü terim ise elektronlar arasındaki itme enerjisini göstermektedir. Diğer taraftan çekirdekler arasındaki itme enerjisi bu eşitliğe konulmamıştır. Çekirdekler arasında itme enerjisi;

$$V_{nn} = \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\gamma=\mu+1}^N (Z_{\mu} Z_{\gamma} / r_{\mu\gamma}) \quad (4.14)$$

dir. Bu eşitlikte;

$V_{nn}$  : Çekirdek - çekirdek itme enerjisini,

Z : Çekirdeklerin atom numarasını,

r : Çekirdekler arası uzaklığı

göstermektedir. Moleküldeki toplam çekirdek sayısı N'dir.  $\mu, \gamma$  altlıkları çekirdekler için kullanılmıştır.

#### 4.2.1.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Kuantum mekaniği prensipleri ile molekülün yapısı açıklanırken, molekülü oluşturan atomların enerjileri ayrı ayrı hesaplanır. Daha sonra molekülün enerjisi bulunur. Molekülün enerjisi, atomların enerjilerinin toplamından küçükse molekül dayanıklıdır. İki enerji arasındaki fark moleküldeki bağ kuvvetinin bir ölçüsüdür. Fakat en basit

molekül için bile kuantum mekaniği prensipleri kullanılarak hesapların yapılması ve sonuçların elde edilmesi çok zordur. Bu nedenle moleküler eşitliklerin yazılışında “Born-Oppenheimer Yaklaşımı” kullanılır.

Kuantum mekaniksel yarı - ampirik yöntemler ve ab initio yöntemlerin her ikisi de Born-Oppenheimer yaklaşımına dayanır. Hesaplamaların kolaylaşması açısından Born-Oppenheimer yaklaşımı büyük önem taşır. Elektronlar ve çekirdekler arasındaki kütle farkı göz önünde bulundurulduğunda, elektronlar çekirdeklere oranla çok daha hafiftir. Elektronların çekirdeklere göre çok büyük bir hızla hareket etmeleri Born-Oppenheimer yaklaşımının dayanak noktasını oluşturur. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, Schrödinger denklemini molekülde bulunan tüm tanecikler için çözmek yerine, çekirdekleri sabit noktalarda kabul ederek, sadece çekirdeklerin bu belirli yerlerinden doğan etki alanı içindeki elektronlar için çözmek yeterlidir [41].

Moleküler orbital dalga fonksiyonu nükleer ve elektronik dalga fonksiyonunun çarpımı olarak;

$$\Psi = \Psi_N \cdot \Psi_e \quad (4.15)$$

yazılabilir. Burada  $\Psi_N$ , çekirdeklerin hareketini gösteren nükleer dalga fonksiyonu ve  $\Psi_e$ , elektronların hareketini gösteren elektronik dalga fonksiyonudur. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, çekirdekler elektronlardan daha ağırdır ve bu nedenle hareketleri çok yavaştır. Çekirdeklerin hareketleri elektronların hareketleri yanında ihmal edilebilir ve molekülün dalga fonksiyonu olarak  $\Psi_e$  kullanılabilir. Born-Oppenheimer Yaklaşımının kullanılması ile molekülün enerji;

$$E = \int \Psi^* H \Psi d\tau \quad (4.16)$$

ile gösterilir. Bu eşitlikte;  $\Psi$ , moleküldeki tüm elektronların hareketlerini gösteren dalga fonksiyonu; H, çekirdeğin etki alanı içinde hareket etmekte olan elektronların toplam enerji operatörüdür.

Daha sonra çekirdeklerin yerleri değiştirilerek aynı hesaplamalar tekrar edilebilir ve bu şekilde molekülün potansiyel enerji yüzeyi elde edilebilir. Born-Oppenheimer yaklaşımının güvenilirliği ekzite haller için az olup, normal haldeki moleküller için iyidir.

#### 4.2.1.3. Varyasyon Teoremi

Bu teorem molekülün gerçek dalga fonksiyonu yerine uygun olan yaklaşık bir fonksiyonun kullanılmasını sağlar. Schrödinger denkleminin özelliğinden dolayı, Eşitlik (4.16)'da  $\psi$  yerine yaklaşık bir dalga fonksiyonu kullanılır ise (4.17) eşitliğindeki integralin değeri molekülün normal halindeki enerjisinden daima daha büyük olur.

$$\int \Phi^* H \Phi d\tau > E_0 \quad (4.17)$$

dır.

Burada,

$\Phi$  : Elektronların hareketini gösteren yaklaşık dalga fonksiyonu,

$E_0$ : Molekülün temel halindeki mümkün olan en düşük enerjisidir.

Bu eşitlik "Varyasyon Teoremi" olarak bilinir. Varyasyon teoremi ile molekülün dalga fonksiyonu ve molekülün enerjisi kolaylıkla hesaplanabilir. İntegralin minimum değeri molekülün enerjisinden biraz daha yüksektir, fakat gerçek değerine oldukça yakın bir değerdir. Varyasyon teoremi ile moleküler orbital dalga fonksiyonu ve molekülün enerjisi hesaplanır. Bu teorem ile moleküler orbital hesaplamalarında molekül bir bütün olarak düşünülür ve atomik orbitallerin kullanılması ile moleküler orbital ve moleküler enerji seviyeleri hesaplanır [40].

#### 4.2.1.4 Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu (LCAO)

LCAO "Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu" yöntemi; moleküllerin gerçek dalga fonksiyonları yerine kullanılabilecek uygun bir dalga fonksiyonu yazmak için kullanılan en yaygın yöntemdir. Buna göre, bir molekülde bulunan çekirdekler birbirlerinden çok uzak mesafelerde iseler kovalent bağları oluşturan elektronların atomik orbitallerde buldukları kabul edilir. Bu nedenle, LCAO metodunda molekülün dalga fonksiyonu, kendisini oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak yazılabilir [11].

$$\psi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + C_3\chi_3 + \dots + C_n\chi_n \quad (4.18)$$

Bu eşitlikte;

$\psi$  : Moleküler dalga fonksiyonu

$\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_n$ : Atomik orbital dalga fonksiyonları

$C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ : Dalga fonksiyonunun katsayıları

Bu eşitlikte gerçek dalga fonksiyonuna en yakın dalga fonksiyonunun bulunması için  $C_1, C_2, \dots, C_n$ , katsayılarının uygun şekilde belirlenmesi gerekir. Molekülün temel haldeki enerjisi minimum değerindedir. Bu nedenle, dalga fonksiyonunun katsayıları enerjiyi minimum yapacak şekilde belirlenir. Bunun için de önce molekülün enerjisi hesaplanır. Molekülün Schrödinger denklemi 4.12 eşitliğinde olduğu gibidir. Bu eşitliğin her iki tarafı  $\psi$  ile çarpılır,  $-\infty, +\infty$  arasında integral alınır ve enerji,  $E$  çözülür ise;

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (4.11)$$

olduğu bulunur. Moleküler orbital dalga fonksiyonu  $\psi$ 'nin 4.18 eşitliğindeki karşılığı yerine konulup gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra, elde edilen denklemler homojen bir denklem sistemi oluştururlar. Bu denklemleri sağlayan  $E$  değeri, katsayı determinantı sıfıra eşitlenerek bulunur.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{2n} - ES_{2n} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{3n} - ES_{3n} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (4.19)$$

Eşitlik 4.19 ile gösterilen determinanta molekülün "Seküler determinantı" denir. Burada

$$H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j d\tau \quad (4.20)$$

$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau \quad (4.21)$$

dir.  $\chi_i$  ve  $\chi_j$  atomik orbital dalga fonksiyonlarını göstermektedir. Determinantın açılımı bir polinom verir. Polinomun kökleri ise bir seri  $E$ , enerji değeridir. En düşük değerler molekülün temel haline ait olan orbital enerjileridir. Bu değerlerin doğruluğu seçilen fonksiyona ve  $H$ 'ın yazılışına bağlıdır.

## 4.2.2 Hartree-Fock Alan Teorisi, HF-SCF Yöntemi

Yarı-ampirik kuantum mekaniksel yöntemlerin ve ab initio yöntemlerin çoğunun başlangıç noktası Hartree-Fock alan yöntemidir. Yöntem ilk olarak D.R. Hartree tarafından ortaya atılmış ve daha sonradan V. Fock ve J.C. Slater tarafından geliştirilmiştir [42].

Moleküler orbital hesaplarını en karmaşık hale getiren elektron-elektron itme enerjisinin varlığıdır. Bu enerji elektron-elektron uzaklığı olan  $r_{ij}$ 'ye bağlıdır. Hartree-Fock alan teorisinin dayandığı yaklaşım, moleküldeki bir elektronun, diğer elektronların ve çekirdeklerin etkilerinden doğan enerjinin, ortalaması kadar enerjili küresel bir alan içinde hareket ettiğidir. Bu yaklaşım kullanılarak Schrödinger denklemi sadece bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür. Bu çözümde, kürenin içindeki toplam elektrik yükünün elektronun yerine bağlı olduğu, elektron ile çekirdek arasındaki uzaklık değiştikçe bu yükün de değişeceği kabul edilir. Bu yaklaşım, diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilindiğini kabul eder. Gerçekte bu doğru olmadığından hesaplamalar dalga fonksiyonlarının yaklaşık şekillerinden başlar. Schrödinger denklemi bu elektron için çözülür ve atom veya moleküldeki tüm elektronlar için tekrarlanır. Birinci hesaplama aşamasının sonunda moleküldeki tüm elektronlar için geliştirilmiş dalga fonksiyonları elde edilir. Bu fonksiyonlar kullanılarak ortalama potansiyel enerji hesaplanır ve hemen ardından ikinci hesaplama aşamasına geçilir. Hesaplamalara, bir aşama sonunda elde edilen geliştirilmiş dalga fonksiyonları, aşamanın başlangıcındaki dalga fonksiyonları ile aynı kalıncaya kadar devam edilir.

### 4.2.2.1 Hartree-Fock Eşitlikleri

Moleküler orbital dalga fonksiyonu,  $\Phi$ , için genellikle atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonu başlangıç şekil olarak seçilir. Atomik orbitaller  $\chi$  ile gösterilirse moleküler orbital için seçilen dalga fonksiyonu,

$$\Phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad (4.22)$$

şeklinde yazılabilir. Varyasyon teoreminin kullanımı ile Schrödinger denklemi,

$$F\Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (4.23)$$

şeklini alır. Bu tür eşitliklere "Hartree-Fock Eşitlikleri" denir. Burada F, "Fock operatörü" dür (Lowe, 1993). Fock operatörü F'i veren eşitlik aşağıda gösterilmiştir.

$$F(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\mu} (Z_{\mu} / r_{\mu 1}) + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) \quad (4.24)$$

Eşitlikte kullanılan  $J_j$  ve  $K_j$  sembolleri Hamilton operatöründeki  $1/r_{ij}$  terimi ile ilgili olan operatörlerdir.  $J_j$ , yük bulutları arasındaki itmeye ait olan enerji terimleri içerdiğinden Coulomb operatörü olarak bilinir.  $J_j$ 'nin tam karşılığını veren eşitlik,

$$J_j = \int \Phi^*(2)(1/r_{12})\Phi_j(2)d\tau(2) \quad (4.25)$$

şeklinindedir.  $K_j$  değişim integrallerini meydana getirdiğinden değişim operatörleri olarak bilinir. Etkilediği bir  $\Phi_j(1)$  dalga fonksiyonuna bağlı olarak,

$$K_j\Phi_i(1) = \int \Phi_j^*(2)(1/r_{12})\Phi_i(2)d\tau(2)\Phi_j(1) \quad (4.26)$$

şeklinde yazılabilir. 4.23 eşitliğinden de görüldüğü gibi  $\Phi$  moleküler orbitalleri Fock operatörünün öz fonksiyonlarıdır ve gerçekte Fock operatörü Hamilton operatöründen başka bir şey değildir. Ancak Fock operatörü,  $F$ , ile Hamilton operatörü,  $H$ , arasında çok önemli bir farklılık bulunmaktadır. Fock operatörünün kendisi  $\Phi$  moleküler orbitalinin bir fonksiyonudur. "F" in yazılabilmesi için  $J_i$  ve  $K_i$  operatörlerinin bilinmesi gerekir. Fakat bu iki operatörde  $F$ 'in özdeğeri olan  $\Phi$  moleküler orbitalini içermektedir. Sonuç olarak  $F$ 'i bulabilmek için  $\Phi$ 'ye,  $\Phi$  için de  $F$ 'e gerek vardır. Bu problemi çözebilmek için bir iterasyon yapılır. Önce,  $\Phi$  moleküler orbital dalga fonksiyonlarının bir başlangıç şekli tahmin edilir. Daha sonra bu moleküler orbital dalga fonksiyonu kullanılarak Fock operatörü yazılır. Fock operatörünün kullanımı ile yeni,  $\Phi'$ , moleküler orbital dalga fonksiyonları bulunur ve sonra sırasıyla yeni moleküler orbital dalga fonksiyonları kullanılması ile, yeni bir Fock operatörü yazılır. Bu işlem iterasyonun iki aşamasında da elde edilen,  $\Phi$  moleküler orbital dalga fonksiyonları aynı kalıncaya kadar devam eder. Bu durumda çözümlere "kendince yeterli" denir ve bu nedenle yöntem de kendince yeterli alan (SCF) yöntemi olarak adlandırılır.

#### 4.2.2.2 Toplam Elektronik Enerji

Hartree-Fock eşitliğinde yer alan  $\varepsilon_i$

$$\varepsilon_i = \int \Phi_i^* F \Phi_i d\tau \quad (4.27)$$

integrali ile hesaplanır. Bu integralin sonucunda;

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.28)$$

elde edilir.  $H_{ii}$ ,  $\Phi_i$ 'deki elektronun ortalama kinetik enerjisi ve çekirdek-elektron etkileşim enerjisinin toplamını göstermektedir. Bu eşitlikteki  $J_{ij}$  ve  $K_{ij}$  terimleri aşağıdaki eşitliklerle tanımlanırlar;

$$J_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i J_j \Phi_i d\tau \quad (4. 29)$$

$$K_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i K_j \Phi_i d\tau \quad (4. 30)$$

Yukarıdaki eşitlikte  $J_{ij}$  Coulomb ve  $K_{ij}$  değişim integralleri tüm elektronik etkileşim enerjisini içermektedir. Sembollerdeki  $j$  indisi, tüm moleküler orbitalleri kapsamaktadır. Eşitlikteki toplam  $j = i$  olduğu durum için de geçerlidir. Bu da;  $\Phi_i$ 'deki elektronla,  $\Phi_i$ 'de bulunan diğer elektronun etkileşimine karşı gelir. Aynı orbitalde yer alan elektronların, spinlerinin zıt yönde olması gerektiğinden bu etkileşim için değişim enerjisi yoktur. Sonuç olarak;  $\epsilon_i$ ,  $\Phi_i$ 'de bulunan bir elektronun kinetik enerjisini ve ayrıca moleküldeki çekirdekler ve diğer elektronlar arasındaki itme enerjilerinin tamamını içerir. Bu değere "orbital enerjisi" veya "tek elektron enerjisi" denir [42].

Molekülün toplam elektronik enerjisinin, tek elektron enerjilerinin toplamı olduğu düşünülebilir. Ancak SCF yönteminde durum farklıdır. İki elektronlu bir sistemi örnek olarak alalım. Birinci elektronun enerjisi, kinetik enerjisi, çekirdeğin çekme enerjisi ve ikinci elektron ile aralarında olan itme enerjisinin toplamından oluşur. Aynı şekilde, 2. elektronun enerjisi de kinetik enerjisi, çekirdeğin çekme enerjisi ve 1. elektron ile aralarında olan itme enerjisinin toplamından oluşmaktadır. Bahsedilen bu iki enerji toplanacak olursa elektronların kinetik enerjileri ve çekirdeğin çekme enerjisi tam olarak hesaba katılmış olur. Fakat elektronlar arası etkileşimler gerçek değerlerinin iki katı kadar toplama katılmış olur. Bu nedenle, tek elektron enerjilerinin toplamı alınırsa, toplam enerjiden daha büyük olan bir enerji elde edilir. Bu fazlalığın, aşağıdaki eşitlikte olduğu gibi, toplamdan çıkarılması gereklidir.

$$E_{elec} = \sum_{i=1}^n \left[ 2\epsilon_i - \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \right] \quad (4. 31)$$

#### 4.2.2.3 Kısıtlanmış ve Kısıtlanmamış Hartree Fock

Kapalı-kabuklu sistemlerdeki elektron sayısı her zaman çifttir ve her orbital bir çift elektronla tamamen dolmuştur. Bu tür sistemler için Hartree-Fock hesaplamaları

yapılırken her çift elektrondan  $\alpha$  spinli olanların spin-orbital uzay bileşenlerinin aynı ve  $\beta$  spinli elektronların da spin-orbital uzay bileşenlerinin aynı olduğu kabul edilir. Bu durumda yapılan hesaplama "kısıtlanmış Hartree-Fock", RHF hesapları denir. Tamamen dolmamış orbitalleri olan sistemlerde ise kullanılabilir olan yöntem "kısıtlanmamış Hartree-Fock" (UHF) hesaplamalarıdır. Bu durumda spin-orbital bileşenlerinin aynı olduğu kısıtlaması ortadan kaldırılır [41]. Özellikle radikaller ile hesap yapılırken UHF yönteminin kullanılması gerekli olmaktadır.

#### 4.2.3 Yarı-ampirik Yöntemler

Yarı-ampirik yöntemler, moleküler mekanik yöntemleri gibi deneysel olarak belirlenmiş parametreleri kullanırlar. Ab initio yöntemleri gibi esas olarak kuantum mekaniksel yöntemlerdir. Yarı-ampirik yöntemlerle ab initio yöntemler arasındaki esas fark, yarı-ampirik yöntemlerde büyük ölçüde yaklaşımların yapılmış olmasıdır. Bu yaklaşımlar sonucu, çok büyük sayıdaki terim hesaplanmaz. Yaklaşımlarda kullanılan parametrelerin deneysel bilgiye dayanarak kullanılıyor olması yöntemin kimyasal açıdan kullanılabilir ve güvenilir olmasını sağlar.

Yarı-ampirik yöntemlerde integrallerin çoğu, spektroskopik veriler veya iyonlaşma enerjileri gibi fiziksel özelliklerden faydalanarak ve belli integralleri sıfıra eşitlemek için bir dizi kural kullanılarak hesaplanır.

Daha önce açıklanmış olan hesaplama yöntemlerinin çok sayıda elektron içeren büyük moleküllere uygulanması imkansızdır. Bilgisayar teknolojisinin gelişimi, ab initio hesaplamaların yapılabilmesini sağlamış olsa da polimer ve biyolojik moleküller gibi düzinelerce atom içeren büyük moleküller için bu yöntemler hala kullanılamamaktadır. Bu nedenle yarı-ampirik yöntemlerin geliştirilmesi zorunlu olmuştur.

Yarı-ampirik yöntemler bazı yaklaşımlara ve deney sonuçlarına dayalı olan parametrelere ihtiyaç duyarlar. Bu yöntemler, Hartree-Fock SCF yöntemi esasına dayanırlar. Yaklaşımlar yapılarak Fock matrisinin hesaplanması kolaylaştırılmıştır. Yöntemlerin güvenilirliği her şeyden önce parametrelerin doğru olmasına bağlıdır. Yarı-ampirik yöntemler günümüzde yaygın olarak kullanılan popüler yöntemler olmakla birlikte, yeterli deneysel bilginin olmaması, uygulamalarında sorunlar çıkarmaktadır. Ayrıca parametrelerin optimize edilmesi çok fazla zaman almakta, birden fazla parametrenin aynı anda optimize edilmesi bazı zorluklar çıkarmaktadır. Çünkü parametrelerin bir bölümü birbirine bağlıdır. Bir parametre optimize edilirken

yapılan değişiklik, diğer parametrelerin de değişmesine neden olur. Kuantum mekaniksel yarı-ampirik yöntemler ilk olarak konjuge  $\pi$  sistemli moleküller için geliştirilmiştir. Aşağıda gelişim sırasına göre yarı-ampirik yöntemler açıklanmıştır.

Bütün yarı-ampirik yöntemler molekülün elektron dizilişine dayanan moleküler orbital yaklaşımını kullanırlar. Genel olarak elektron dizilişi, iç elektronlar ve dış elektronlar olmak üzere ikiye ayrılır. Elektronik dalga fonksiyonunda sadece dış elektronlar yer alır. İç elektronların ise sadece dıştaki elektronları etkilediği kabul edilir. Bunları basite indirmek için sistematik yaklaşımların yapılması gerekmiştir. Bu integrallerin değeri çok küçük olduğundan integralleri hesaplayıp hangisinin büyük, hangisinin küçük olduğunu görmeden ihmal etmek hesaplama sonuçlarında büyük hatalara neden olur. Bu nedenle Pople ve arkadaşları tarafından bazı sistematik yaklaşımlar geliştirilmiştir [43]. Kullanılan ilk yarı-ampirik kuantum mekaniksel yöntemde, çakışma diferansiyelleri tümüyle ihmal edilmiştir. Bu yönteme “CNDO” adı verilmiştir. Çakışma diferansiyellerinin ihmal hesaplamaları kolaylaştırır, ama radikallerdeki elektronların spin durumlarını belirleyemez. Bu eksikliği gidermek amacıyla “INDO” yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntem ise, çakışma diferansiyellerinin tümüyle ihmal yerine kısmen ihmal ilkesine dayanmaktadır. İki ayrı elektron çifti arasındaki itmeyi hesaplamak için daha sonraları “NDDO” yöntemi geliştirilmiştir [44].

Dewar ve arkadaşları (1977) tarafından geliştirilen “MINDO/3” yönteminde deneysel sonuçlara dayalı parametreler kullanılarak ilk olarak değişik elementler için hesap yapılabildiği. MINDO/3’te hesaba katılmamış olan elektron çiftleri arasındaki etkileşim, yine Dewar ve arkadaşları (1977) tarafından gerçekleştirilen “MNDO” yönteminde hesaba katılmıştır. H- bağlarını da hesaplayarak yarı-ampirik yöntemlerin büyük moleküllere de uygulanmasını sağlayan “AM1(Austin Modeli)” yöntemi de (1985) Dewar ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. “PM3” yönteminde, hesaplamalarda kullanılan üç parametre de optimize edilir. Diğer yöntemlere göre daha doğru sonuçlar vermesine karşın H- bağ uzunluğunu gerçek değerinden daha kısa olarak hesaplamaktadır. Bunun nedeni; itme kuvvetlerinin değerini azaltmasıdır[45].

#### **4.2.4. Ab initio Yöntemler**

Ab initio yöntemlerde, seküler determinanttan çıkan tüm integrallerin çözümü denenmektedir.

Ab initio yöntemler, moleküler mekanik ve yarı-ampirik yöntemlerin aksine deneysel parametrelerden hiçbir şekilde yararlanmazlar. Bunun yerine tamamen kuantum mekaniği ilkelerini kullanırlar. Ab initio kelime anlamı olarak, başlangıçtan gelen, başlangıçtan itibaren demektir. Ab initio yöntemler, yalnızca üç temel sabit kullanırlar. Bunlar ışık hızı, elektron ve çekirdeklerin kütleleri ve Planck sabitidir [9].

Ab initio yöntemler sayesinde binlerce integral olabildiğince verimli bir şekilde hesaplanır. Bu şekilde, LCAO'larda kullanılan moleküler orbitaller, Gauss orbitallerinin doğrusal kombinasyonları olarak ifade edilir. Gauss Tipi Orbitallerin (GTO) gerçek orbitallere üstünlükleri, iki Gauss fonksiyonunun çarpımının, katkıda bulunan iki fonksiyonun merkezinin arasında yer alan başka bir Gauss fonksiyonu olmasıdır [10].

#### **4.2.5 Yoğunluk Fonksiyoneli Yöntemleri (DFT)**

DFT teorisi kuantum mekaniğinde Slater'in çalışmalarına göre geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu yöntem elektron yoğunluğuna ait genel bazı fonksiyoneller ile elektron korelasyonunu modellemektedir.

Bu yöntemlerin gelişimleri, 1964 yılında yayınlanan Hohenberg-Kohn Teoreminden kaynaklanmıştır. Hohenberg-Kohn Yöntemi temel haldeki enerji ve yoğunluğu tam olarak gösterebilecek tek bir fonksiyonelin olduğunu hesaplar. Fakat fonksiyonelin şekli hakkında tam bir bilgi vermez. Kohn-Sham'in çalışmalarını takiben DFT yöntemlerinde kullanılan yaklaşık fonksiyoneller, enerjiyi bir takım değişik terimlere ayırırlar.

DFT, atom ve moleküllerin elektronik yapısını incelemek için geliştirilen bir yöntemdir. DFT yöntemleri çok elektronlu dalga fonksiyonu  $\psi (r_1, r_2, \dots)$ , yerine elektron yoğunluğunu  $\rho (r)$  kullanır. DFT ile HF yöntemi birbirinden çok farklı olmakla birlikte bazı bakımlardan da benzerlik göstermektedir.

DFT'nin HF yöntemi ile benzerlikleri şunlardır:

- i.) Çok elektronlu dalga fonksiyonu, tek elektron orbitallerinden meydana gelir.
- ii.) Elektron yoğunluğu ve dalga fonksiyonu SCF yaklaşımı ile bulunur.

Hohenberg, Kohn ve Sham'in geliştirdiği DFT yöntemi, üniform bir elektron gazının "değişim" ve "korelasyon" enerjilerinin elektron yoğunluğu ile hesaplanabileceği temeline dayanır [37].

HF teorisinde çok elektronlu bir dalga fonksiyonu bir Slater determinanı ile gösterilir. Bu determinant, moleküldeki elektron sayısına eşit sayıda, tek elektronlu dalga fonksiyonu ile kurulur. DFT tek elektronlu fonksiyonları düşünür. Fakat HF teorisi, n

elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplariken, DFT sadece toplam elektronik enerji ve elektron yoğunluğu dağılımını hesaplamayı amaçlar. DFT’de temel prensip, molekülün toplam elektronik enerjisinin, toplam elektronik yoğunluğu ile bağlantılı oluşudur. Bu fikir 1964 yılında Hohenberg ve Kohn’un, bir sistemin temel hal ve enerjisini elektron yoğunluğu ile göstermeleri ile ortaya çıkmıştır.

Kohn-Sham formülüne göre temel halin elektronik enerjisi;

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (4.32)$$

Bu eşitlikte  $E_T$  kinetik enerji terimidir.  $E_V$  elektron-elektron etkileşimi ve çekirdekler arası itmeden kaynaklanan potansiyel enerjiyi tanımlar.  $E_J$  elektron-elektron itme terimidir.  $E_{XC}$  ise değişim-korelasyon terimidir. Çekirdek-çekirdek itme terimi dışında kalan bütün terimler, elektron yoğunluğu  $\rho$ ’nun bir fonksiyonudur.  $E_T$ ,  $E_V$ ,  $E_J$  yük dağılımından kaynaklanan klasik enerjiye karşılık gelir.  $E_{XC}$  ise aşağıdaki diğer enerji terimlerini içerir.

i.) Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrik oluşundan kaynaklanan değişim enerjisi

ii.) Elektronların hareketlerinden kaynaklanan dinamik korelasyon

Hohenberg ve Kohn  $E_{XC}$ ’nin elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak bulunabileceğini saptamışlardır.  $E_{XC}$  genellikle sadece spin yoğunluklarını içeren bir integral ile tanımlanır. Elektron yoğunluğu,

$$\rho(r) = 2 \sum^{orb} |\psi_i(r)|^2 \quad (4.33)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte  $\psi_i$  Kohn-Sham orbitali’ni göstermektedir. Enerji terimlerini veren eşitlikler

$$E_T = \sum_{\mu}^{Temel\ setler} \sum_{\gamma} \int \varphi_{\mu}(r) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \varphi_{\mu}(r) . dr \quad (4.34)$$

$$E_V = \sum_{\mu}^{Temel\ setler} \sum_{\gamma} \rho_{\mu\gamma} \sum_A^{\epsilon} \int \varphi_{\mu}(r) \left| \frac{Z_A}{r - R_A} \right| \varphi_{\mu}(r) . dr \quad (4.35)$$

$$E_J = \frac{1}{2} \sum_{\mu}^{Temel\ setler} \sum_{\gamma} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \rho_{\mu\gamma} \cdot \rho_{\lambda\sigma} (\mu\gamma / \lambda\sigma) \quad (4.36)$$

$$E_{XC} = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r) \dots) dr \quad (4.37)$$

dır. Bu eşitliklerde;  $Z$ , çekirdeğin yükü;  $R-r$  : çekirdek-elektron uzaklığı;  $\rho$ , yoğunluk matrisi;  $\mu\gamma/\lambda\sigma$  iki-elektron integralleri;  $f$ , değişim-korelasyon fonksiyoneli göstermektedir.

Orbital katsayılarına göre  $E$  minimize edilirse, bir seri eşitlik elde edilir. Bunlara Kohn-Sham eşitlikleri denir. Bu eşitlikler Roothan-Hall eşitliklerine benzer. Ancak Fock matrisi;

$$F_{\mu\gamma} = H_{\mu\gamma}^{\epsilon} + J_{\mu\gamma} - F_{\mu\gamma}^{XC} \quad (4.38)$$

şekindedir. DFT hesaplamalarında 3 çeşit değişim/korelasyon fonksiyoneli kullanılır.

- i) Lokal spin yoğunluğuna dayananlar
- ii) Genel gradyen'e dayananlar
- iii) HF değişimini kullananlar

Birinci fonksiyoneli kullanan yöntemlere “lokal yoğunluk yöntemleri”, diğer iki fonksiyoneli kullanan yöntemlere ise “gradyen düzeltmeli yöntemler” adı verilir. Genellikle DFT hesapları iki aşamada yapılır:

i.) Değişim/korelasyon fonksiyoneli dışında her şey HF yönteminde olduğu gibi yapılır. Bu hesaplamalarda sadece Coulomb terimine gereksinim duyulur  $J_{\mu\gamma}$ ,  $K_{\mu\gamma}$  gerekmez. Lokal yoğunluk yöntemleri, lokal-olmayan BP, BLYP, EDF1 yöntemleri bu şekildedir. Hibrid fonksiyoneller B3LYP ile hesap yapan yöntemler ise HF değişim terimini de kullanırlar.

ii.) Değişim/korelasyon fonksiyoneli kullanılır.

DFT enerji fonksiyoneli bu durumda iki terimin toplamı olarak yazılır.

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (4.39)$$

Birinci terim, elektronların çekirdeklerin varlığından kaynaklanan bir dış potansiyeli, ikinci terim ise elektronların kinetik enerjisi ve elektronlar arası etkileşimlerin toplamıdır. Enerjinin minimum değeri elektron yoğunluğunun temel haldeki değerine karşılık gelir. Elektron sayısı sabit olduğundan elektron yoğunluğunda da bir kısıtlama vardır.

$$N = \int \rho(r)dr \quad (4.40)$$

Enerjiyi minimize edebilmek için bu kısıtlama bir Lagrange çarpanı olarak düşünülebilir.

$$\frac{\delta}{\delta\rho(r)} [E[\rho(r)] - \mu \int \rho(r)dr] = 0 \quad (4.41)$$

$$\left( \frac{\rho E[\rho(r)]}{\rho(r)} \right)_{vd} = \mu \quad (4.42)$$

Eşitlik 4.36 Schrödinger denkleminin DFT eşdeğeri.  $V_d$  bu denklemin sabit bir dış potansiyel için yazıldığını gösterir. Lagrange çarpanı  $\mu$ , bir elektronun kimyasal potansiyeli olarak tanımlanabilir. Sonuçta bu değer elektronegativiteye bağlıdır.

$$-\chi = \mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{vd} \quad (4.43)$$

DFT teorisinin gelişiminde ikinci büyük aşama Kohn ve Sham tarafından geliştirilmiştir. Denklem 4.43'ün çözümündeki güçlük  $F[\rho(r)]$  fonksiyonunun bilinmemesidir. Kohn ve Sham ise bu fonksiyonun üç terimin toplamı olarak yazılabileceğini öne sürmüşlerdir.

$$F[\rho(r)] = E_{KE}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (4.44)$$

Birinci terim kinetik enerji, ikinci terim elektron-elektron Coulomb enerjisi ve üçüncü terim ise elektronik etkileşimlerden kaynaklanan etkiyi göstermektedir. Burada vurgulanması gereken önemli nokta, birinci terimin gerçek sistemle aynı yoğunluğa sahip fakat birbirleriyle etkileşmeyen elektronlardan oluşmuş bir sistemin kinetik enerjisini tanımladığıdır.

$$E_{KE}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(r) \left( -\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(r) dr \quad (4.45)$$

İkinci terim ise yine Hartree elektrostatik enerjisi olarak bilinen terimdir. Her çift için toplam alındığında bu enerji eşitlik 4-40'daki gibi elde edilir.

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (4.46)$$

Bu iki terimin toplamına elektron-çekirdek etkileşimi eklenirse, n elektronlu bir sistemin enerjisini veren Kohn-Sham eşitliği elde edilir.

$$E[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i(r) \left( -\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho(r)] - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|r - R_A|} \rho(r) dr \quad (4.47)$$

Kohn ve Sham sistemin elektron yoğunluğunu tek elektronlu orbitaller cinsinden vermişlerdir. Elektron yoğunluğu yerine bu terim konulduğunda Kohn-Sham eşitliğine ulaşılır. Bu eşitlikte,  $\epsilon_{ei}$  orbital enerjilerini,  $v_{xc}$  yerdeğişim korelasyon fonksiyoneli aşağıdaki ifadede olduğu gibi göstermektedir.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (4.48)$$

$$\left\{ -\frac{\nabla_i^2}{2} - \left( \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}[r_1] \right\} \psi_i(r_1) = \varepsilon_i \psi_i(r_1) \quad (4.49)$$

$$V_{xc}[r] = \left( \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right) \quad (4.50)$$

Toplam elektronik enerji eşitlik 4.41'in kullanılması ile bulunur. Kohn-Sham denklemleri çözmek için yine kendince yeterli alan yaklaşımını kullanılmalıdır. Elektronik yoğunluk için bir başlangıç tahmini yapılır ve 4.43 eşitliğinde yerine konularak bir seri orbital bulunur. Bu orbitaller kullanılarak, yoğunluk daha doğru hale getirilir. İkinci iterasyonda yeni yoğunluk kullanılarak hesaplamaya devam edilir. Tüm bu olaylar kendince yeterli noktaya erişinceye kadar devam eder.

#### 4.2.5.1 Spin Polarize DFT

Nasıl HF teorisinde tek elektronlu sistemler için kısıtlanmamış UHF yöntemi geliştirilmişse bölgesel spin yoğunluğu fonksiyoneli de normal DFT teorisinin geliştirilmiş halidir. Bu teoride hem elektron yoğunluğu hem de spin yoğunluğu kullanılır. Net spin yoğunluğu iki farklı spine sahip elektron yoğunlukları arasındaki farka eşittir.

$$\sigma(r) = \rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r) \quad (4.51)$$

Toplam elektron yoğunluğu iki tip elektron yoğunluklarının toplamıdır. Yer değişim korelasyon fonksiyoneli, iki spin için farklı bir şekle sahiptir. Sonuçta bir seri spin polarize Kohn-Sham eşitliği meydana gelir.

$$\left\{ -\frac{\nabla_1^2}{2} - \left( \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}[r_1, \sigma] \right\} \psi_i^{\sigma}(r_1) = \varepsilon_i^{\sigma} \psi_i^{\sigma}(r_1) \quad \sigma = \alpha, \beta \quad (4.52)$$

Böylece her spin için farklı olan iki seri dalga fonksiyonu elde edilir.

#### 4.2.5.2 Değişim Korelasyon Fonksiyoneli

Yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımının başarısını sağlayan anahtar değişim korelasyon fonksiyonelidir. DFT'nin kabul görmesinin en büyük nedeni, değişim korelasyon fonksiyoneli için çok basit yaklaşımın dahi güvenilir sonuçlar vermesinden kaynaklanmaktadır. Bu katkıyı bulmanın en basit yolu bölgesel yoğunluk yaklaşımı

yöntemini kullanmaktır. Bu yaklaşım uniform elektron gaz modeli denilen, elektron yoğunluğunun her noktada sabit olduğu bir modele dayanır. Toplam değişim korelasyon enerjisi  $E_{xc}$  tüm kainat için integral alınarak eşitlik 4-47'de olduğu gibi hesaplanır.

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (4.53)$$

Bu eşitlikte  $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$  uniform elektron gazındaki bir elektronun, yoğunluğa bağlı olan değişim korelasyon enerjisidir. Değişim korelasyon fonksiyoneli aşağıdaki ifadenin türevi alınarak elde edilebilir.

$$V_{xc}[r] = \rho(r) \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho(r))}{d\rho(r)} + \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (4.54)$$

Bölgesel yoğunluk yaklaşımında homojen olmayan elektron dağılımındaki yoğunluğu  $\rho(r)$  olan her  $r$  noktasında  $V_{xc}\rho(r)$  ve  $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$  'ın homojen elektron gazındaki değerlerle aynı olduğu kabul edilebilir. Diğer bir deyişle  $r$  noktasındaki bir hacim elemanındaki gerçek elektron yoğunluğu  $r$ 'deki sabit elektron yoğunluğu ile değiştirilir. Fakat bu sabit elektron yoğunluğu, uzaydaki her nokta için farklıdır.

Kohn-Sham eşitliklerinin çözümü için bir seri yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlar arasındaki en önemli farklılık yaklaşımlar sırasındaki temel setin seçimidir. Yoğunluk Fonksiyoneli Yöntemi programlarının çoğunda Kohn-Sham orbitalleri atomik orbital temel fonksiyonlarının doğrusal kombinasyonu olarak kabul edilir.

$$\psi_i(r) = \sum_{v=1}^K c_{vi} \phi_v \quad (4.55)$$

$\phi_v$  (atomik orbital dalga fonksiyonu)'ları için değişik fonksiyonel terimler kullanılmıştır. Genelde bunlar için Hartee-Fock Yönteminde olduğu gibi Gauss Fonksiyonları kullanılmıştır. Fakat sadece kullanılan fonksiyonlar bunlar değildir. Aynı zamanda Slater orbitalleri ve nümerik temel fonksiyonlar da kullanılmıştır. Nümerik temel fonksiyon, atomlar için Khon-Sham eşitliklerinin çözümü ile elde edilir. Bunun sonucunda her atoma odaklanmış polar ve küresel bir bulut için bir seri değer elde edilir. Her noktadaki değişim kübik bir fonksiyon olarak depolanır ve böylece Gradyenler hesaplanmış olur.

Temel set eşitlik 4.53'deki Khon-Sham orbitalleri için kullanıldığında bu orbitaller aynen Roothaan-Hall eşitliğinde olduğu gibi bir matris şeklinde tanımlanabilir (Eşitlik 4.54).

$$HC=SCE \quad (4.56)$$

#### 4.2.5.3 Gradyen düzeltmeli fonksiyoneller/Bölgesel yoğunluk yaklaşımı

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Yönteminin en önemli özelliği doğrudan değişim ve korelasyon etkilerini hesaplayabilmesidir. Çok basit olmasına karşın bölgesel yoğunluk yaklaşımı çok doğru sonuçlar vermektedir, fakat yine de bu yöntemin bazı problemlerin çözümünde yetersiz kaldığı görülmüştür. Bu yöntemi düzeltmek için Gradyen düzeltmeli bölgesel olmayan fonksiyoneller kullanılmıştır. Bu fonksiyoneller kainatın her noktasındaki yoğunluğun gradyenine bağlıdırlar. Gradyen düzeltmeli fonksiyoneller, değişim ve korelasyondan oluşan iki ayrı katkıya bölünebilir. Değişim fonksiyonu için Beck'in öne sürdüğü gradyen düzeltmesi en çok kabul görenidir.

$$E_x[\rho(r)] = E_x^{LSDA}[\rho(r)] - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \rho_\sigma^{\frac{4}{3}} \frac{x_\sigma^2}{(1 + 6bx_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma)} dr; \quad x_\sigma = \frac{|\nabla \rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad (4.57)$$

Lee-Young-Parr'ın korelasyon fonksiyonu çok geniş olarak kullanılmaktadır. Bölgesel spin yoğunluk yaklaşımını Beck'in gradyen değişim düzeltmesi ve Lee-Young-Parr korelasyon fonksiyonu ile birlikte kullanmak en iyi çözümdür.

#### 4.2.5.4 Hibridize Hartree-Fock

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Yöntemi'nin en önemli noktası korelasyon faktörlerini devreye katmasıdır. Hartree-Fock' dan farklı olarak, korelasyon faktörünü eklemek çok büyük bir hesaba gerektirir. Fakat bu değişim katkısını tam olarak hesaplamak için bu teoriye ihtiyaç vardır. Bu durumda en uygun tercih Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Yöntemi ile bölgesel yoğunluk yaklaşımı yöntemini kullanarak korelasyon faktörünü hesaplamak ve bu enerjiyi Hartree-Fock enerjisine eklemektir.

Bu yaklaşımda değişim korelasyon enerjisi tam değişim terimi ile bölgesel yoğunluk yaklaşımından elde edilen korelasyon enerjisi bileşenlerinden oluşur. Değişim enerjisi de Kohn-Sham orbitallerinden oluşan Slater determinantından elde edilir. Ne yazık ki bu basit yaklaşım çok iyi sonuçlar vermemektedir. Fakat Beck bir strateji ile sonuçların daha iyi olmasını sağlamıştır. Beck'in önerisine göre, korelasyon enerjisi aşağıdaki şekilde yazılır.

$$E_{xc} = \int_0^1 U_{xc}^\lambda d\lambda \quad (4.58)$$

Bu eşitlikte değeri 0 dan 1'e kadar olabilen bir  $\lambda$  parametresi bulunmaktadır.  $\lambda = 0$ ; hiçbir Coulomb itmesinin olmadığı sisteme karşı gelir.  $\lambda = 1$ 'e doğru arttıkça elektronlar

arası Coulomb itmesi giderek büyür.  $\lambda = 1$  olduğunda ise tüm elektronik etkileşimlerin hesaba katıldığında gerçek sisteme ulaşırlar.  $\lambda$ 'nın tüm değerleri için elektron yoğunluğu aynıdır ve gerçek sistemin elektron yoğunluğuna eşittir. Bu integralin analitik hesabı pratik değildir. Bu nedenle yaklaşık bir değerinin bulunması daha uygundur. En basit yaklaşım doğrusal bir enterpolasyondur.

$$E_{XC} = \frac{1}{2}(U_{XC}^0 + U_{XC}^1) \quad (4.59)$$

Bu  $U_{XC}^0$   $\lambda = 0$  içindir ve hiçbir etkileşimi olmayan referans sistemin değişim korelasyon enerjisini göstermektedir. Bu sistemde hiçbir elektronik etkileşim olmadığından hiçbir korelasyon terimi de yoktur.  $U_{XC}^0$ , Kohn-Sham determinantının sadece değişim enerjisine karşılık gelir.  $U_{XC}^1$  ise değişim korelasyon potansiyel enerjisidir. Ve tüm etkileşimlerin olduğu gerçek sisteme aittir. Beck bu terimin hesaplanması için Bölgesel spin yoğunluk yaklaşımını önermiştir. Bu potansiyel enerji eşitlik 4.59' dan elde edilir.

$$U_{XC}^1 \approx U_{XC}^{LSDA} = \int u_{XC} [\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] dr \quad (4.60)$$

Yarı - Yarı Teori (Half and Half) tam değişim ve üstüne de korelasyon enerjisini ilave eder. Bu tabloyu düzeltmek için Beck  $\lambda = 0$ 'da modelle ilgili bazı problemlerin ortaya çıktığını öne sürmüştür. Bu problemler elektron-gaz modelinin moleküler bağlar için yeterli olmamasından kaynaklanır. Bu nedenle Beck modelindeki en önemli özellik  $U_{XC}^0$  terimini yok etmektedir. Ve değişim korelasyon enerjisini doğrusal bir toplam olarak yazmaktadır.

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} + a_0(E_X^{tam} - E_X^{LSDA}) + a_X \Delta E_X^{GC} + a_C \Delta E_C^{GC} \quad (4.61)$$

Bu eşitlikte  $E_X^{tam}$  Kohn-Sham eşitliklerinden oluşan Slater determinantından elde edilen tam ve doğru değişim enerjisidir.  $E_X^{LSDA}$  Bölgesel Spin Yoğunluk Yaklaşımı ile elde edilen değişim enerjisidir.  $\Delta E_X^{GC}$  değişim için gradyen düzeltmesidir.  $\Delta E_C^{GC}$  korelasyon için gradyen düzeltmesidir.  $a_0$ ,  $a_X$  ve  $a_C$  en küçük kareler yöntemi ile deneysel data için regresyon sonucunda elde edilen katsayıları göstermektedir ( $a_0 = 0.20$ ,  $a_X = 0.72$  ve  $a_C = 0.81$ ).

Beck'in değişim için önerdiği gradyen düzeltmesi ve korelasyon düzeltmesi; korelasyon için önerilen bir gradyen düzeltmesi ile birlikte kullanılmıştır. Bu yöntem Perdew ve Wang tarafından iyi bir yöntem olarak öne sürülmüştür. Bu yönteme alternatif olarak, Lee-Young-Parr korelasyon fonksiyonelinin ve bölgesel korelasyon fonksiyonelinin

birarada kullanılması Vosko, Wilk ve Nusair (VWN) tarafından öne sürülmüştür ve bu yönteme B3LYP yoğunluk fonksiyoneli denir.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_X\Delta E_X^{B88} + a_C E_C^{LYP} + (1 - a_C)E_C^{VWN} \quad (4.62)$$

DFT yöntemi, ileri Hartree-Fock'a kıyasla çok büyük bilgisayar gücüne ihtiyaç duymaz. Buna karşın Möller-Plesset Pertürbasyon Teorisi'ne kıyasla çok daha doğru sonuçlar verir [47].

#### 4.2.5.5 Temel Setler

Ab initio hesaplamalarda Slater tipi orbitaller Gauss tipi fonksiyonlarla değiştirilir. Bir Gauss tipi fonksiyon  $e^{-ar^2}$  şeklindedir. Ab initio hesaplamalarda ise kullanılan temel setler; x, y ve z koordinatlarının belli üstleri ile  $e^{-ar^2}$  çarpılmasından oluşurlar.

$$x^a y^b z^c \exp(-ar^2) \quad (4.63)$$

$\alpha$  Gauss fonksiyonunun yayılımını gösterir.  $\alpha$  büyük ise yayılım çok fazla değildir. Küçük bir  $\alpha$  değeri ise fonksiyonun büyük ölçüde yayıldığını gösterir. Gauss tipi fonksiyonlarının mertebeleri kartezyen koordinatlarının üstlerine göre belirlenir.  $a + b + c = 0$  ise sıfırıncı mertebededir.  $a + b + c = 1$  ise birinci mertebededir vb. Bir tane sıfırıncı mertebeden üç tane birinci mertebeden ve altı tane de ikinci mertebeden fonksiyon bulunmaktadır.

Kuantum mekaniğinde Gauss fonksiyonlarının kullanılma nedeni iki Gauss fonksiyonu çarpımı yerine iki fonksiyonun merkezlerini birleştiren doğru üzerinde bulunan bir tane Gauss fonksiyonu ile gösterilmesindedir.

Bir minimum temel set, her atomdaki dolu olan tüm orbitalleri göstermek için gerekli olan sayıda fonksiyonu içeren bir settir. Genelde minimum temel set, kabuktaki tüm atomik orbitalleri içerir. Örneğin H ve He için bir tane s tipi fonksiyon yeterlidir. Li'dan Ne'ya kadar 1s, 2s ve 2p fonksiyonlarının kullanılması gerekir.

STO-nG minimum bir temel settir ve her orbital n tane Gauss fonksiyonu içerir. Her Slater orbitalini göstermek için en az 3 Gauss fonksiyonuna ihtiyaç olduğu bulunmuştur. STO-3G temel seti mutlak minimumdur. STO-3G temel seti ile daha yüksek minimum setler kullanılarak yapılan hesap sonuçları arasında daha küçük farklar vardır. Fakat H bağı içeren moleküllerde STO-3G'nin kullanılması çok daha iyi sonuçlar verir.

Minimum temel set kullanmanın doğuracağı ilk eksiklik, bir periyodun sonunda bulunan atomlar için problemlidir. Bu atomlar periyodun başında bulunan atomlar ile aynı sayıda temel fonksiyon içerirler. Halbuki, periyodun sonunda bulunan atomların çok daha fazla sayıda elektronları vardır.

İkinci problem; her atomik orbital için tek bir temel setin kullanılmasıdır. Bundan dolayı tüm hesaplama boyunca radyal üstler değişmeden aynı kalır. Bu da moleküler çevreye bağlı olarak molekülün genişlemesi veya küçülmesine engel olur. Molekülün çevre ile etkileşimi belirsizdir.

Üçüncü eksiklik ise; minimum temel setin elektronik dağılımın küresel olmayışını tanımlayamayıdır.

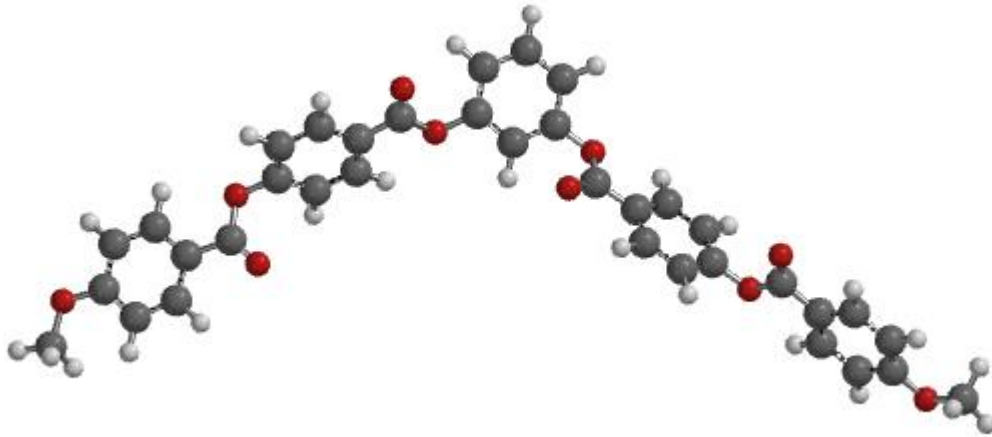
Minimum temel setlerin kullanımında ortaya çıkan bu problemler, valens elektronlarını tanımlayan fonksiyon sayısının iki katını almakla ortadan kaldırılabilir. İç kabuklar için tek bir fonksiyon tanımlanır. Bunun ardındaki gerçek çekirdek orbitallerinin valens orbitallerinden farklı olarak kimyasal özellikleri etkilememesidir. Bu tür temel setler için kullanılan sembol  $3-21G'$ 'dir ve ayrılmış valens (split valens) çift zeta temel seti olarak adlandırılır. Bu temel sette çekirdek orbitalleri üç Gauss orbitali ile tanımlanır. Valens elektronları için de yine üç Gauss fonksiyonu kullanılır. Bunlardan bir tanesi yayılmış (difüz) kısım için, iki tanesi de geriye kalan kısım içindir. Temel fonksiyonların sayısını arttırmak bu modeli çok fazla geliştirmemiştir. Şimdiye kadar kullanılan temel setlerin tamamında, atom çekirdek merkezlerinin etrafında olan fonksiyonlar kullanılmıştır. Ayrılmış Valens temel setlerinin kullanımı ise yük dağılımlarını büyük ölçüde düzeltmiştir. Molekülde bulunan bir atomun yük dağılımı izole atomdan farklıdır. Örneğin izole bir H atomundaki elektron bulutu simetriktir. Fakat H başka bir molekülde bulunduğunda elektronlar diğer çekirdekler tarafından çekilirler. Bu bozulma p tipi karakterin izole atomun 1s tipi orbitali ile karışması şeklinde düşünülür. Bunun sonucunda da sp hibridi meydana gelir. Aynı şekilde boş olan d orbitalleri de p orbitallerinin simetrisini bozar. Bu problemi çözmek için temel setlere polarizasyon fonksiyonları eklenir. Polarizasyon fonksiyonları yüksek açılal kuantum sayılarına sahiptir. Bu nedenle bunlar H için p orbitallerine birinci ve ikinci sıradaki elementleri için de d orbitallerine karşılık gelirler. Polarizasyon temel fonksiyonları \* ile gösterilir.  $6-31 G^*$ ,  $6-31 G$  temel setinin ağır atomlara ait polarizasyon fonksiyonları için kullanılacağını gösterir. İki yıldız ( $G^{**}$ )'ın kullanılması H ve He için de p fonksiyonlarının kullanılacağını gösterir.  $6-31 G^{**}$  hidrojenin köprü vazifesi

yaptığı durumlar için çok gereklidir. Ayrıca kısmi polarizasyonu olan temel setler de geliştirilmiştir. 3-21G\* temel seti, 3-21 G temel setindeki Gauss fonksiyonları ile aynı fonksiyonlara sahiptir (iç kabuk üç fonksiyon, valens elektronları için iki tane sıkıştırılmış fonksiyon ve bir tane de yayılmış sıkıştırılmış fonksiyon). Bu temel set bu nedenle ikinci satır elementlerini içeren moleküllerdeki d orbital etkilerini hesaba katar. Birinci satır elementleri için belirli bir polarizasyon fonksiyonu yoktur. Şu ana kadar kullanılmakta olan temel setlerin en büyük problemi anyon gibi veya ortaklanmamış elektron çifti içeren moleküllerde görülmektedir. Bu taneciklerde çekirdeklerden uzakta, oldukça yüksek bir elektron yoğunluğu vardır. Bu eksikliği gidermek için oldukça yüksek yayılmış fonksiyonlar temel sete eklenebilir. Bunlarda bir + işaretinin konulması ile belirlenir. Bu durumda 3-21 + G temel seti ilave bir tek yayılmış s ve p tipi Gauss fonksiyonu içerdiğini göstermektedir. İki tane ++ ağır atomlar için olduğu gibi H için de yayılmış fonksiyonların hesaba katılmasını sağlar. 6-311 + G (3df, 3pd) temel seti tek bir çekirdek ve üç tane de valens elektronları için fonksiyon kullanır. Ayrıca tüm atomlar için yayılmış fonksiyonlara sahiptir. 3df ve 3pd üç seri d fonksiyonu ve bir seri f fonksiyonunu göstermektedir. Sonra gelen sembol 3 seri p fonksiyonu ve bir seri H için d fonksiyonu demektir [48].

### KURAMSAL ÇALIŞMA

#### 5.1 Giriş

Bu çalışmada muz şekilli sıvı kristallerden 1,3-fenilen bis[4-4- (metoksi) benziloksi]benzoat (Şekil 5.1) molekülünün uçtaki karbon zincirinin 1-8 arası uzatılması ve dallandırılmasıyla ve aynı molekülün merkezi fenilen halkasına flor (F), klor (Cl), brom (Br), metil (-CH<sub>3</sub>), triflorometil(-CF<sub>3</sub>), hidroksi (-OH), siyano (-CN) ve nitro (-NO<sub>2</sub>) substitüentleri eklenerek elde edilen türevlerinin geometrik yapı, termodinamik ve elektronik özellikleri Yoğunluk Fonksiyoneli Yöntemi (DFT) ile incelenmiştir.



Şekil 5.1 1,3-fenilen bis[4-4- (metoksi) benziloksi] benzoat molekülü

## **5.2 Kuramsal Yöntemler**

### **5.2.1.Moleküler Mekanik Hesaplamaları**

Yapılan çalışmada; incelenen her molekülün konformasyon analizi MMFF yöntemi ile SPARTAN PRO [51] paket programı kullanılarak yapılmış ve her molekül için en dayanıklı konformer bulunmuştur.

### **5.2.2 Moleküler Orbital Hesaplamaları**

İncelenen moleküllerin bulunan dayanıklı konformerlerine Yoğunluk Fonksiyoneli Yöntemi DFT/6-31g(d) /B3YLP uygulanmıştır. Tüm hesaplamalar Gaussian 03 [52] paket programı ile yapılmıştır. Molekül modelleri Gauss View 5.0 [53] ile çizilerek hesaplamaya geçilmiştir.

#### **5.2.2.1 Programların Çalışma Esası**

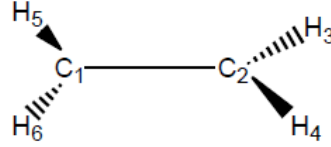
Gaussian programında giriş bilgileri kartezyen koordinatları veya Z-matrisi şeklinde yazılabilmektedir. Z-matrisindeki bilgiler atomların koordinatlarını hesaplamak için kullanılırlar. Ab initio yöntemlerde deneysel veri kullanılmaz ve giriş geometrisinden itibaren SCF iterasyonu yapılır. Atomik kuvvetler analitik belirlenerek, minimum enerjili geometri hesaplanır. Toplam enerji değişmeyinceye kadar bu işleme devam edilir ve optimize edilen parametrelerden özellikler tamamlanır. Enerji minimize edilerek durağan bir nokta ve gerçek bir minimum elde edilmeye çalışılır. Durağan bir nokta için enerjinin geometrik parametrelerinden birine göre birinci türevi sıfırdır. Gerçek bir minimum için enerjinin ikinci türevlerinin pozitif olması gerekir. Atomik yük, dipol moment parametrelerini hesaplamak için popülasyon analizi yapılır ve SCF korelasyon enerjisi hesaplanır [54].

#### **5.2.2.2 Z-Matrisi**

Z-matrisi atomların geometrik konumlarını belirleyen bir matristir. Z- matrisi ile bir moleküldeki atomların uzaydaki konumları; bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları cinsinden tanımlanır. Genel olarak Z- matrisinin birinci satırında; çalışılan yöntem ve hesaplanması istenilenler ile ilgili anahtar kelimeler yazılır. İkinci satıra kullanıcı tarafından istenilen isim ve numaralar yazılabilir. Üçüncü satıra yük ve çoğaltılabilirlik yazılır. Dördüncü satırdan başlayarak, atomlara ait geometrik bilgiler

yazılır. Buna göre birinci sütuna atomların sembolleri, ikinci sütuna bağlı oldukları atomun numarası, üçüncü sütuna bağ uzunlukları, dördüncü sütuna açı yaptığı atomun numarası, beşinci sütuna bağ açıları, altıncı sütuna dihedral açı yaptıkları atomların numaraları, yedinci sütuna da dihedral açılar yazılır.

Örnek olarak Çizelge 5.1 de etilen molekülünün Z-matrisi yazılmıştır.



Şekil 5.2 Etilen molekülü

Çizelge 5.1 Etilen molekülünün Z-matrisi

Atom sembolü	Bağ Uzunluğu		Bağ Açısı		Dihedral Açısı	
C <sub>1</sub>	0	0	0	0	0	0
C <sub>2</sub>	1	1.34	0	0	0	0
H <sub>3</sub>	2	1.09	1	120	0	0
H <sub>4</sub>	2	1.09	1	120	3	180
H <sub>5</sub>	1	1.09	2	120	3	0
H <sub>6</sub>	1	1.09	2	120	3	180

Etilen molekülünün Z-matrisinin yazılışı aşağıda açıklanmıştır.

1.Atom : Molekülde tanımlanan ilk atom karbon atomudur ve program bu atomu orijin olarak kabul eder. Bu nedenle tüm parametreleri sıfır olarak verilmiştir.

2.Atom : Karbon atomudur . Bir numaralı karbon atomuna bağlıdır. Aralarındaki uzaklık C=C bağının uzunluğu 1,34 Å olarak verilmiştir. Program 2.atomu asal eksenlerden biri üzerine yerleştirir.

3. Atom: Hidrojen atomudur. Bu atom iki numaralı karbon atomuna bağlıdır ve

aralarındaki uzaklık 1.09 Å dur. C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> bağı ile C<sub>2</sub>-H<sub>3</sub> bağı arasındaki açı 120° karbon atomları sp<sup>2</sup> hibrid olduklarından 120° olarak verilmiştir.

4. Atom : Hidrojen atomudur, 2 numaralı karbon atomuna bağlıdır ve aralarındaki uzaklık 1.09 Å olarak verilmiştir. C<sub>2</sub>-H<sub>4</sub> bağı ile C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> bağı arasındaki açı 120° olarak alınmıştır. Moleküle C<sub>2</sub>-C<sub>1</sub> doğrultusunda bakılarak çizilen Newman izdüşümünde C<sub>2</sub>-H<sub>4</sub> bağı ile C<sub>2</sub>-H<sub>3</sub> bağı arasındaki açı 180° dir.Bu açı dihedral açı olarak isimlendirilir.

5.Atom : Birinci karbon atomuna bağlı olan hidrojen atomudur, aralarındaki uzaklık 1.09 Å dur. C<sub>1</sub>-H<sub>5</sub> bağı ile C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> bağı arasındaki açı 120° olarak alınmıştır. Moleküle C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> bağı boyunca çizilen Newman izdüşümünde C<sub>1</sub>-H<sub>5</sub> ve C<sub>2</sub>-H<sub>3</sub> arasındaki açı 0° olarak verilmiştir.

6. Atom: Birinci karbon atomuna bağlı olan diğer hidrojen atomudur, aralarındaki uzaklık 1.09 Å dur. C<sub>1</sub>-H<sub>6</sub> bağı ile C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> bağı arasındaki açı 120° olarak alınmıştır. Moleküle C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> bağı boyunca çizilen Newman izdüşümünde C<sub>1</sub>-H<sub>6</sub> ve C<sub>2</sub>-H<sub>3</sub> arasındaki açı 180° olarak verilmiştir

### 5.3 Hesaplamalar

Bu çalışmada toplam 43 adet sıvı kristal molekülünün konformasyon analizi yapılmış, en dayanıklı konformerlerin geometrik yapısı optimize edilmiş ve optimum geometrik parametreleri hesaplanmıştır. Bu amaçla her molekül çekirdek yapıdan başlanarak modellenmiş, daha sonra kuyruk grupları oluşturulmuştur. Substitüentler merkezi fenilen halkasının 4 pozisyonuna takılmıştır. Yapılan çalışmada incelenen bükülmüş çekirdekli molekülde merkez grubu birbirine karbonil grubu ile bağlı 5 halkalı fenil halkalarından ve uçtaki bir alkoksi zincirinden (-OR) (Şekil 5.3) oluşmaktadır.

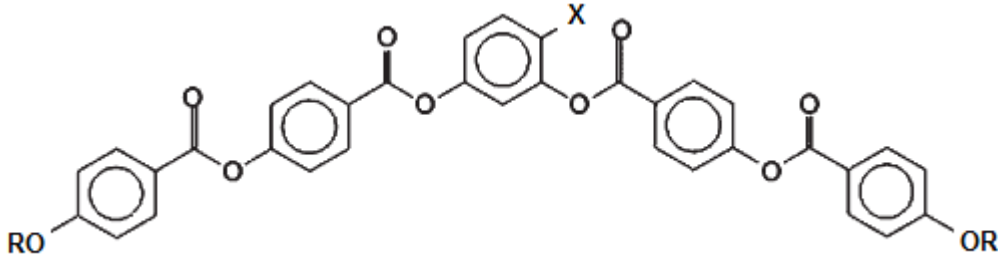
### 5.4 İncelenen sıvı kristal molekülleri

Bilgin Eran B. ve çalışma arkadaşları[15] tarafından yapılan deneysel çalışmada incelenecek olan moleküllerin merkezdeki fenilen halkasının 4-(para) pozisyonundaki substitüentlerin klor, hidrojen ve brom olması durumunda sıvı kristal özelliği göstermediği fakat aynı pozisyonda siyano grubu olmasıyla incelenen moleküllerin sıvı kristal özellikleri taşıdığı belirlenmiştir. İncelenen sıvı kristal moleküllerinin hepsi 1,3-fenilen bis[4-4- (metoksi) benziloksi]benzoat molekülünün türevleridir. Bu molekül 5 üyeli halka sistemine sahiptir ve bu halkalar birbirlerine ester grupları ile bağlanmışlardır. Moleküllerin kuyruk kısımlarında alkoksi zincirleri bulunmaktadır.

Moleküllerin en önemli kısmı merkezi fenilen halkasının 1,3 pozisyonuna bağlı simetrik 2 kanadın olmasıdır. Bu kanatlar arasındaki açının büyüklüğüne göre moleküller sıvı kristal özellik gösterirler.

İlk aşamada alkoksi zincire metil grubu (-CH<sub>3</sub>) ile başlayıp sırasıyla etil(-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), propil(-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), bütül (-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 2 metil bütül (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), pentil (-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), heksil (-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), heptil (-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), oktil (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 3 metil oktil(-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>) ve 3,7 dimetil oktil (-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>) grupları eklenip zincir uzunluğunun moleküller özelliklere etkisi incelenmiştir .

İkinci aşamada , uç zinciri metil (-CH<sub>3</sub>) ,uç zinciri pentil (-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), uç zinciri 2 metil bütül (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>) ve uç zinciri 3,7 dimetil oktil (-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>) `den oluşan 4 farklı serinin merkezi fenilen halkasına (-X) flor, klor, brom, metil, triflorometil, siyano, hidroksi, nitro substitüent grupları eklenmiştir .

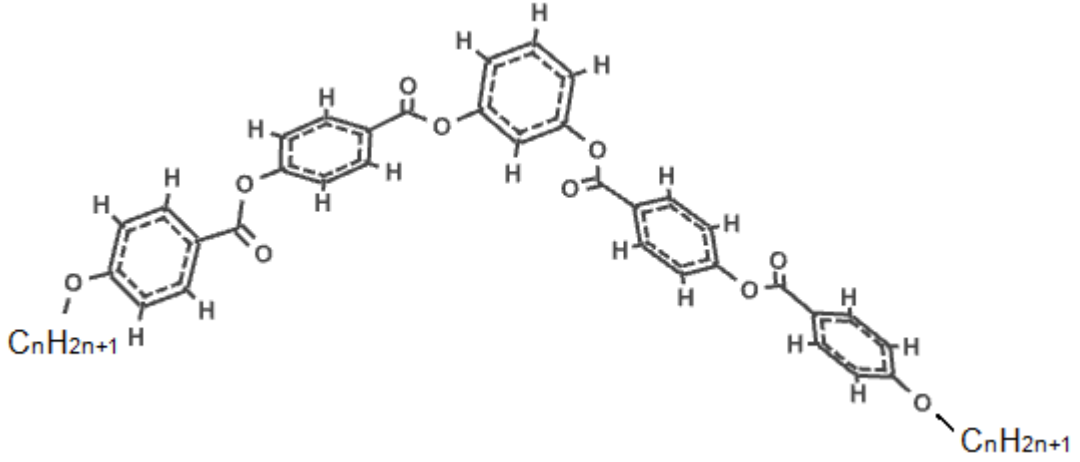


Şekil 5.3 X-1,3-fenilen bis[4-(metoksi) benziloksi] benzoat molekülü (X: substitüent, R: alkil zincir)

Oluşan serilerde moleküllerdeki özellikler arasındaki farklar karşılaştırılmıştır. Farklı substitüentlerin varlığının ve zincir uzunluğunun moleküler özelliklere özellikle bükülme açısına olan etkileri incelenmiştir.

#### 5.4.1 Pbis-n-BB Serisi

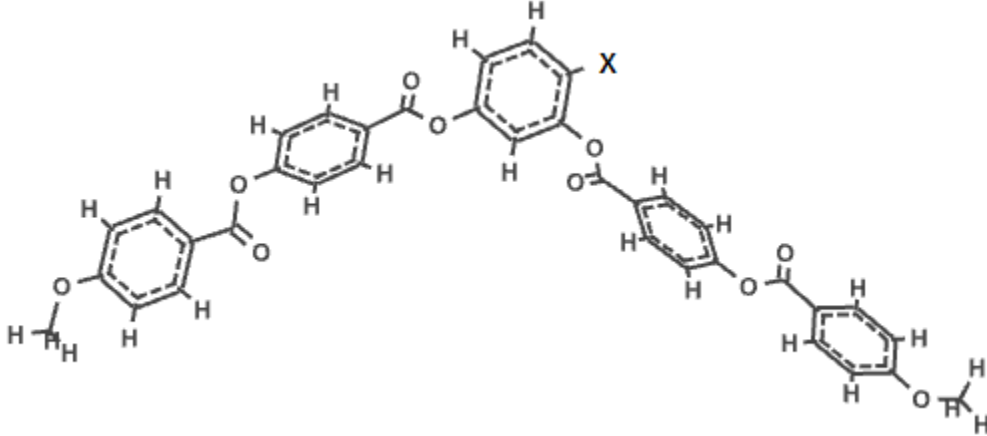
Şekil 5.3 te görüldüğü üzere 1,3-fenilen bis[4-(metoksi) benziloksi] benzoat molekülünün uçtaki karbon zincirinin 1-8 arası uzatılması ve dallandırılmasıyla (n=1-8) elde edilen bu seride toplam 11 molekül bulunmaktadır. Merkezi fenilen halkasının 4 pozisyonunda hidrojen bulunmaktadır.



Şekil 5.4 Pbis-n-BB serisinin molekül modeli

#### 5.4.2 X-Pbis1BB Serisi

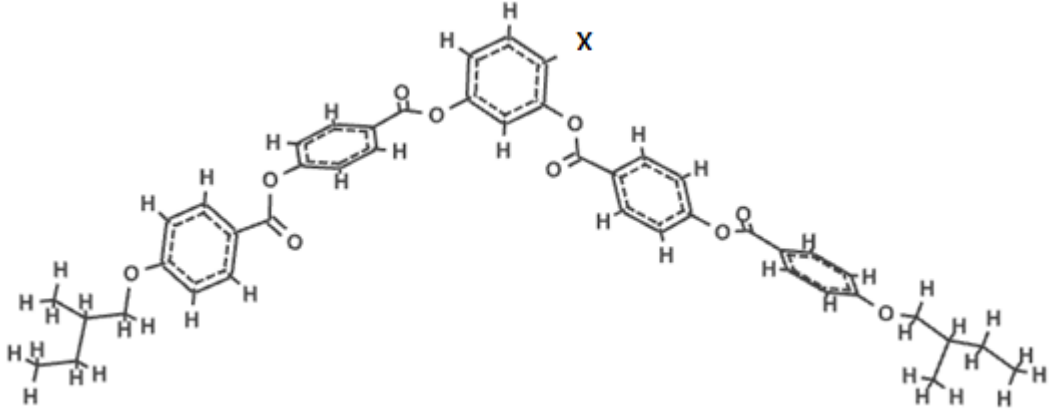
X-Pbis1BB molekül serisindeki moleküller, merkezi fenilen halkasının 4 pozisyonuna (-X) flor, klor, brom, metil, triflorometil, hidroksi, siyano, nitro substitüentleri eklenerek oluşturulmuştur. Elde edilen bu seride toplam 8 molekül bulunmaktadır. Uçtaki karbon zincirinin yapısı metil'dir



Şekil 5.5 X-Pbis1BB serisinin molekül modeli

#### 5.4.3 X-Pbis4BB-2 Serisi

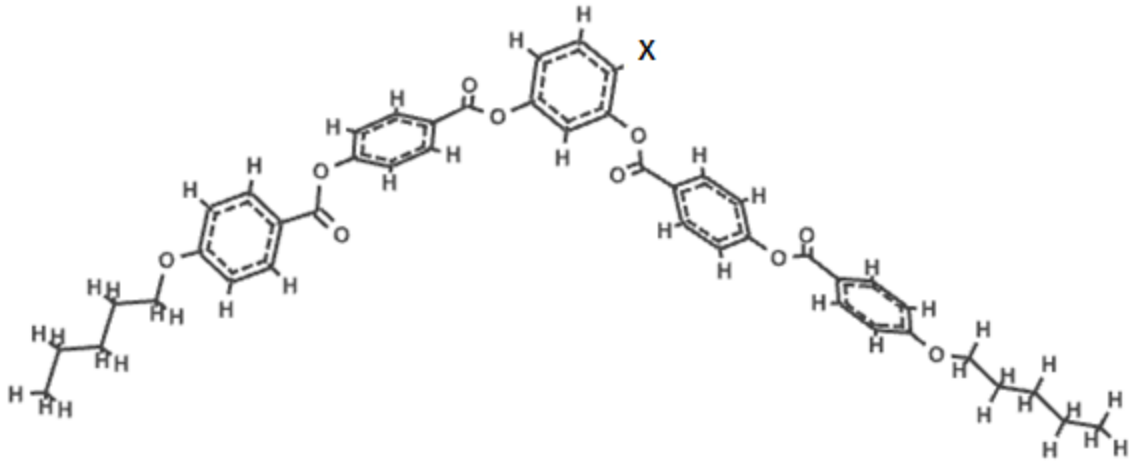
X-Pbis4BB-2 molekül serisindeki moleküller, merkezi fenilen halkasının 4 pozisyonuna (-X) flor, klor, brom, metil, triflorometil, hidroksi, siyano, nitro substitüentleri eklenerek oluşturulmuştur. Elde edilen bu seride toplam 8 molekül bulunmaktadır. Uçtaki karbon zincirinin yapısı 2-metil bütül'dir



Şekil 5.6 X-Pbis4BB-2 serisinin molekül modeli

#### 5.4.4 X-Pbis5BB serisi

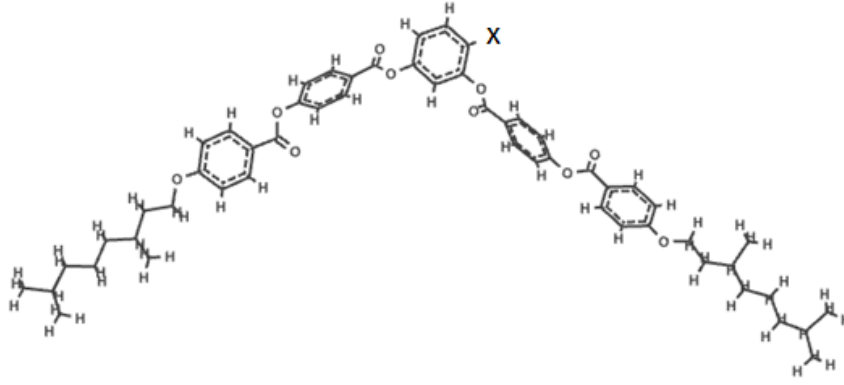
X-Pbis5BB molekül serisindeki moleküller, merkezi fenilen halkasının 4 pozisyonuna (-X) flor, klor, brom, metil, triflorometil, hidroksi, siyano, nitro substitüentleri eklenerek oluşturulmuştur. Elde edilen bu seride toplam 8 molekül bulunmaktadır. Uçtaki karbon zincirinin yapısı pentil'dir.



Şekil 5.7 X-Pbis5BB serisinin molekül modeli

#### 5.4.5 X-Pbis8BB-3,7 Serisi

X-Pbis8BB-3,7 Molekül serisindeki moleküller, merkezi fenilen halkasının 4 pozisyonuna (-X) flor, klor, brom, metil, triflorometil, hidroksi, siyano, nitro substitüentleri eklenerek oluşturulmuştur. Elde edilen bu seride toplam 8 molekül bulunmaktadır. Uçtaki karbon zincirinin yapısı 3,7 dimetil oktil'dir.



Şekil 5.8 X-Pbis8BB-3,7 serisinin molekül modeli

### 5.5. Substitüentlerin Hacmi ve Elektronegativite Değerleri

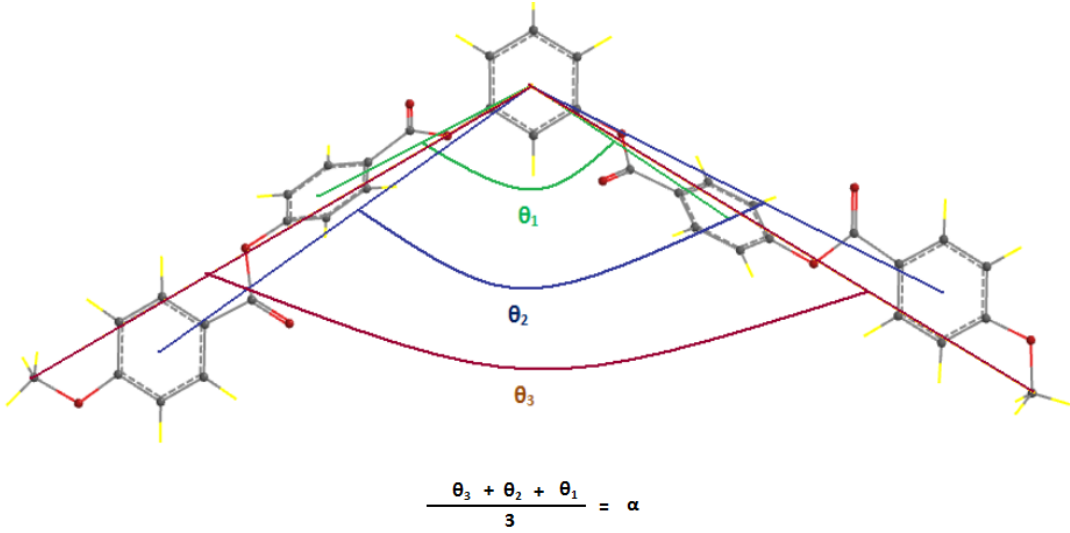
Substitüentlerin (flor, klor, brom, metil, triflorometil, hidroksil, ,siyano,nitro ) hacmi Gaussian03 paket programında DFT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile hesaplanmıştır. Programı çalıştırmadan önce anahtar kelime olarak “volume”, “density” kelimeleri yazılmıştır. Substitüentlerin elektronegativite değerleri literatürden bulunmuştur[55]. Hacim ve elektronegativite değerleri Çizelge 5.2 de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Substitüentlerin Hacim ve elektronegativite değerleri

Substitüent	Hacim bohr <sup>3</sup> /mol	Elektronegativite Değeri (Pauling skalası)
-NO <sub>2</sub>	284.385	3.40
-F	111.307	3.98
-Cl	265.620	3.16
-Br	325.119	2.96
-CN	197.972	3.30
-CH <sub>3</sub>	195.496	2.30
-OH	153.833	3.70
-CF <sub>3</sub>	266.161	3.4

## 5.6 Bükülme Açısı

Kanatlar arasındaki bükülme açısı bükülmüş çekirdekli sıvı kristaller için çok önemli bir büyüklüktür. Bu açının ölçülmesi için W. Weissflog ve çalışma arkadaşlarının hesapladığı yöntem kullanılmıştır [56]. Bu yöntemde Şekil 5.9 da gösterildiği gibi, merkezi fenilen halkasından kanatlardaki fenilen halkalarının ortalarına ve alkoksi zincirindeki son karbon atomuna doğru çizgiler çizilir. Kanatlardaki bu üç çizgi arasındaki açılar ( $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ,  $\theta_3$ ) ölçülür ve ortalamaları bükülme açısı  $\alpha$  yı verir.



Şekil 5.9 Bükülme açısının hesaplanma yöntemi

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Yöntemi (DFT) ile geometri optimizasyonu yapıldıktan sonra her molekül için ayrı ayrı bükülme açıları hesaplanmıştır.

## 5.7 Molekül Uzunluğu

İncelenen bükülmüş çekirdekli sıvı kristallerde molekül uzunluğunun, moleküllerin bir araya gelerek tabakalaşması, kümeleşmesi ve moleküler polarizasyon üzerinde büyük etkisi vardır. Bu etkiyi belirlemek amacıyla her molekülün optimize geometrik yapısı için moleküler uzunluk hesabı yapılmıştır.

Moleküllerdeki uzunluk iki ayrı şekilde ifade edilmiştir. Çekirdek uzunluğu alkoksi gruplarının oksijenleri arasındaki uzaklıktır. Toplam uzunluk ise alkoksi zincirlerinin son karbonları arasındaki uzaklıktır. Her molekül için belirtilen atomlar arası uzaklıklar ayrı ayrı hesaplanmıştır.

## 5.8 DFT Göstergeleri

DFT yöntemleri sadece moleküler özellikleri hesaplamak için kullanılmaz. Aynı zamanda, kimyasal reaktivite hakkında da bilgi verirler.

Bir molekülün reaktivitesi saldırıda bulunan molekülün neden olduğu tedirginliğe verdiği cevaba bağlıdır. Kimyasal bir reaksiyonda meydana gelecek olan tedirginlikler ikiye ayrılır :

1-Dış potansiyeldeki u (r) tedirginlik

2- Elektron sayısı N deki tedirginlik

Kavramsal DFT reaksiyonları bu değişen özellikler cinsinden açıklar. Bu yaklaşım bir seri reaktivite indisinin ortaya çıkmasını sağlar bu indisler daha sonra bazı reaktivite prensipleri ile birleştirilerek incelenen bileşiğin reaktivitesi ve yer seçimi bulunur.

Reaktivite indisleri başlıca iki gruptur. Elektron sayısındaki değişiklikte ortaya çıkan tedirginlik global indisler olarak bilinir. Bu indisler molekülün dayanıklılığı ile ilgilidir. Dış potansiyeldeki değişim nedeniyle ortaya çıkan tedirginlikler ise lokal indislerdir. Lokal indisler moleküldeki atom ve grupların reaktiviteleri hakkında bilgi verirler.

Global sertlik molekülün dayanıklılığı hakkında en doğru bilgi veren indistir. Global sertlik  $\eta$  enerjinin E elektron sayısına N göre ikinci türevi olarak tanımlanır.

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right) \quad (5.1)$$

Sonlu farklar yöntemi ve Koopman teoreminin kullanımı ile  $\eta$  iyonizasyon potansiyeli I ve elektron ilgisi A cinsinden yazılabilir

$$\eta = \frac{I - A}{2} = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} = \frac{1}{2S} \quad (5.2)$$

Global sertlik molekülün dayanıklılığının bir ölçüsüdür. Aslında molekülün elektron düzeninin değişmesine karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür. ”Maksimum Sertlik Prensibi” ne göre moleküller mümkün olduğunca en sert olacak şekilde yapılarını düzenlerler. DFT yöntemi ile sınır orbital enerjileri hesaplanmış ve 5.2 eşitliğine göre incelenen her molekülü global sertliği hesaplanmıştır. Global yumuşaklık (S) global sertliğin tersi olup, molekülün reaksiyona girme eğilimini gösteren ölçüdür [57].

## BÖLÜM 6

### SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada; DFT/B3LYP/6-31G(d) temel seti kullanılarak bükülmüş-çekirdekli sıvı kristallerden 1,3-fenilen bis[4-4- (metoksi) benziloksi] benzoat (Pbis1BB) molekülünün uçtaki alkoksi zincir sayısının sırasıyla 8 karbona kadar uzatılması ve dallandırılmasıyla elde edilen Pbis-n-BB serisindeki moleküllerin yapıları ve özellikleri incelenmiştir. Daha sonra, merkezdeki fenilen halkasının 4 pozisyonuna 8 farklı substitüent eklenerek (-F, -NO<sub>2</sub>, -CN, -CH<sub>3</sub>, -OH, -Br, CF<sub>3</sub>, -Cl) elde edilen serilerin (X-PbisnBB) moleküler yapıları ve özellikleri incelenmiştir. Seri sembolündeki n kuyruk kısımlarındaki karbon sayısını göstermektedir. Eğer sembolün sonunda tireden sonra sayı varsa alkoksi zincirdeki dallanmayı sembolize etmektedir, örnek olarak PbisnBB-2 de alkoksi zincirin ikinci karbon atomunda dallanma vardır demektir. X-Pbis1BB serisindeki prototip molekül 1,3-fenilen bis[4-4- (metoksi) benziloksi] benzoat , X-Pbis4BB-2 serisindeki 1,3-fenilen bis[4-4- (2-metil -butoksi) benziloksi] benzoat, X-Pbis5BB serisindeki 1,3-fenilen bis[4-4- (pentoksi) benziloksi] benzoat , X-Pbis8BB-3,7 serisindeki prototip molekül ise 1,3-fenilen bis[4-4- (3,7-dimetil oktiloksi) benziloksi] benzoattır. Sonuçta; uç alkoksi grup uzunluğunun ve substitüentlerin sıvı kristal özelliklerine etkisi incelenmiştir.

#### 6.1. Geometrik parametreler

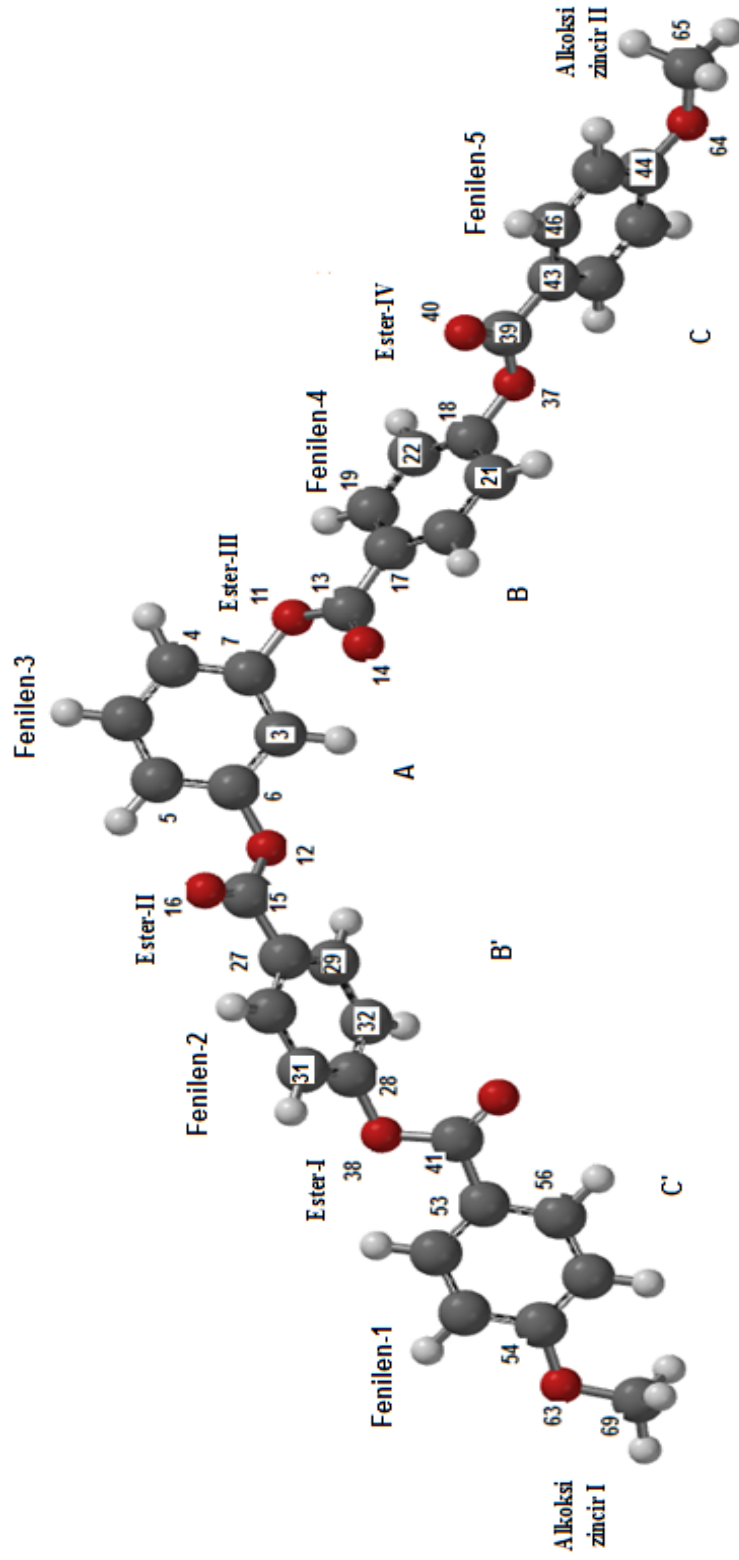
Geometrik parametrelerde; moleküllerdeki atom gruplarının birbiriyle olan açıları, atomlar arasındaki bağın uzunluğu ve dihedral açılar hesaplanmıştır.

### 6.1.1. Prototip yapı

Bu çalışmada incelenen moleküller için prototip olarak 1,3-fenilen bis[4-4- (metoksi) benziloksi] benzoat (Pbis1BB) molekülü seçilmiştir. Prototip molekülün optimize geometrik yapısı Şekil 6.1 de gösterilmiştir. Aynı molekül farklı serilerde türevlendirilerek Yoğunluk Fonksiyoneli Yöntemi (DFT) kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Moleküllerin geometrik yapıları GaussView05 paket programı ile çizilmiştir.

1,3-fenilen bis[4-4- (metoksi) benziloksi] benzoat molekülüne ait geometrik parametreler Çizelge 6.1 ve 6.2 de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi yapı merkezi fenilen halkasına (A) göre simetrik olarak yer alan iki kanattan oluşmaktadır. Kanatlarda her iki ester ( Ester I,II,III,IV) grubundaki karbon ile bağlı olduğu fenilen halkasındaki (B ve C) karbon arasındaki bağ iki kanat için de aynı değerdedir. C' halkasındaki karbon atomuyla ile EsterI bağındaki karbon atomu (C<sub>53</sub>- C<sub>41</sub>) arasındaki mesafe 1.479 Å dur, bu değer diğer taraftaki C halkası ve EsterIV (C<sub>43</sub>-C<sub>39</sub>) arasındaki mesafe ile aynıdır. EsterI in oksijen atomuyla ile B' halkasının karbon atomu arasındaki (O<sub>38</sub>- C<sub>28</sub>) mesafe 1.387 Å dur bu değer de diğer taraftaki EsterIV oksijen atomu ve B halkasındaki karbon atomu arasındaki (O<sub>37</sub>-C<sub>18</sub>) mesafe ile aynıdır. B' halkasındaki karbon atomunun EsterII grubundaki karbon ile yaptığı bağın (C<sub>27</sub>-C<sub>15</sub>) mesafesi 1.485 Å bu değer B halkasındaki karbon atomunun EsterIII ile yaptığı bağın mesafesiyle (C<sub>17</sub>-C<sub>13</sub>) aynı değerdedir. Kanatların ortalarındaki fenilen halkaları (B ve B') merkezi fenilen halkası (A) ya göre düzlemden 42.8° ve 42.6° lik sapma yapmışlardır. Sıvı kristal molekülünün kanatlarının ucunda bulunan fenilen halkaları (C ve C') ise merkezi fenilen halkası (A) düzlemi ile 90° lik açı yapmaktadır. Hesaplama sonucunda bulunan dihedral açılar C<sub>32</sub>-C<sub>28</sub>-O<sub>38</sub>-C<sub>41</sub> , C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-O<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> , C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-O<sub>11</sub>-C<sub>13</sub> Cacelli ve arkadaşlarının çalışması [50] ile elde edilen değerlerle aynıdır.

Prototip molekülündeki C<sub>27</sub>-C<sub>15</sub> , O<sub>12</sub>-C<sub>6</sub> , C<sub>17</sub>-C<sub>13</sub> , O<sub>11</sub>-C<sub>7</sub> bağ uzunluğu değerleri J. Watanabe ve çalışma arkadaşlarının yaptığı deneydeki değerlerle uyum sağlamaktadırlar [58].



Şekil 6.1 Prototip yapı

Çizelge 6.1 Pbis-n-BB serisinin geometrik parametreleri (I)

Molekül	C <sub>69</sub> -O <sub>63</sub> - O <sub>54</sub> (°)	C <sub>53</sub> -C <sub>41</sub> Å	O <sub>38</sub> -C <sub>28</sub> Å	C <sub>41</sub> -O <sub>38</sub> - C <sub>28</sub> °	C <sub>27</sub> -C <sub>15</sub> Å	O <sub>12</sub> -C <sub>6</sub> Å	C <sub>15</sub> -O <sub>12</sub> - C <sub>6</sub> (°)	C <sub>32</sub> -C <sub>28</sub> - O <sub>38</sub> -C <sub>41</sub> (°)	C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> - O <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> (°)
Pbis1BB	118.7	1.479	1.387	121.8	1.485 1.488 <sup>a</sup>	1.393 1.394 <sup>a</sup>	121.9 121.2 <sup>a</sup>	42.7 45 <sup>b</sup>	42.8 42 <sup>b</sup>
Pbis2BB	119.2	1.478	1.386	121.9	1.485	1.392	122.0	41.6	42.0
Pbis3BB	119.3	1.478	1.387	121.9	1.485	1.393	122.0	42.2	42.2
Pbis4BB	119.3	1.478	1.386	122.0	1.485	1.392	122.1	41.7	41.6
Pbis4BB-2	119.3	1.478	1.386	121.9	1.485	1.393	121.8	42.6	42.7
Pbis5 BB	119.2	1.478	1.386	121.9	1.485	1.392	122.1	42.1	41.5
Pbis6 BB	119.1	1.478	1.386	122.0	1.485	1.393	121.7	41.8	41.2
Pbis7 BB	119.3	1.478	1.386	121.9	1.485	1.392	122.2	42.0	41.1
Pbis8BB	119.3	1.478	1.386	122.0	1.483	1.392	122.2	41.9	41.0
Pbis8BB-3	119.2	1.478	1.386	122.0	1.485	1.392	122.2	41.6	41.1
Pbis8BB-3,7	119.2	1.478	1.386	121.9	1.485	1.392	122.1	41.8	41.1

Çizelge 6.2 Pbis-n-BB serisinin geometrik parametreleri (II)

Molekül	C <sub>65</sub> -O <sub>64</sub> - C <sub>44</sub> (°)	C <sub>43</sub> -C <sub>39</sub> A	O <sub>37</sub> -C <sub>18</sub> A	C <sub>39</sub> -O <sub>37</sub> - C <sub>18</sub> (°)	C <sub>17</sub> -C <sub>13</sub> A	O <sub>11</sub> -C <sub>7</sub> A	C <sub>13</sub> -O <sub>11</sub> - C <sub>7</sub> (°)	C <sub>22</sub> -C <sub>18</sub> - O <sub>37</sub> -C <sub>39</sub> <sup>0</sup>	C <sub>4</sub> -C <sub>7</sub> - O <sub>11</sub> -C <sub>13</sub> (°)
Pbis1BB	118.7	1.479	1.387	122.2	1.485 <i>1.488<sup>a</sup></i>	1.393 <i>1.394<sup>a</sup></i>	121.9 <i>121.2<sup>a</sup></i>	40.2	42.6 <i>49<sup>b</sup></i>
Pbis2BB	119.2	1.478	1.386	121.8	1.485	1.393	121.8	40.4	43.1
Pbis3BB	119.3	1.479	1.386	122.1	1.485	1.393	121.9	40.4	43.1
Pbis4BB	119.2	1.478	1.386	122.0	1.485	1.393	121.7	40.5	43.4
Pbis4BB- 2	119.3	1.478	1.386	121.7	1.485	1.392	121.9	41.5	43.4
Pbis5 BB	119.2	1.478	1.386	122.1	1.485	1.393	121.7	40.3	43.2
Pbis6 BB	119.3	1.478	1.386	122.0	1.485	1.393	122.2	40.6	43.3
Pbis7 BB	119.1	1.478	1.386	122.0	1.485	1.393	121.7	40.3	43.1
Pbis8BB	119.3	1.478	1.386	122.0	1.483	1.392	122.2	40.6	43.2
Pbis8BB-3	119.1	1.478	1.386	121.9	1.485	1.393	121.7	41.1	43.4
Pbis8BB-3,7	119.1	1.478	1.386	121.8	1.485	1.393	121.7	41.8	43.6

<sup>a</sup> italik yazılı değerler literatürdeki [58] bir çalışmadan alınmıştır.

<sup>b</sup> italik yazılı değerler literatürdeki [50] bir çalışmadan alınmıştır.

### 6.1.2 Alkoksi Zincir Uzunluğunun Etkisi

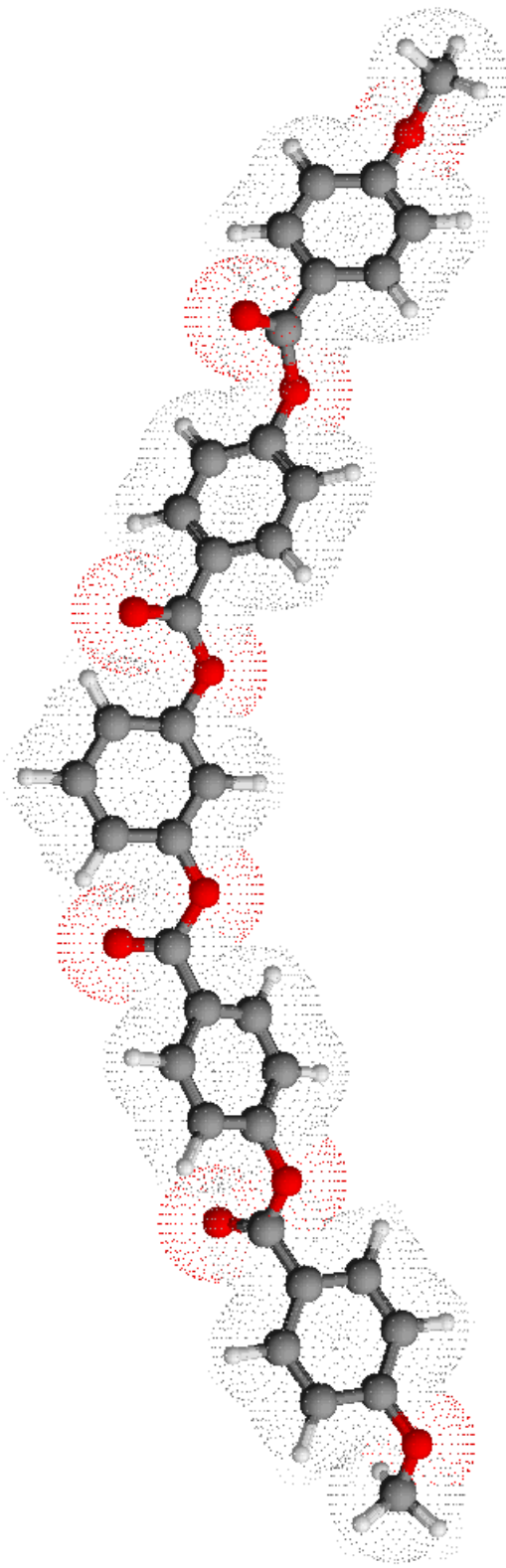
Çizelgeler 6.1 ve 6.2 de Pbis-n-BB serisinde incelenen moleküllerin optimum geometrik parametreleri gösterilmektedir. Pbis-n-BB serisinde moleküllerde herhangi bir substitüent olmamaktadır ve sırasıyla uçlardaki alkoksi zincir uzatılmıştır ve dallandırılmıştır. Bu moleküller simetrik [59] yapıdadır. Uçlardaki alkoksi zincirlerinde C-O-C açıları  $119.0^\circ$  olarak bulunmuştur. Zincirin uzaması bu geometrik parametreleri değiştirmemektedir.

Ester gruplarındaki oksijen atomuyla bağlı olduğu fenilendeki karbon arasındaki bağın uzunluğu iki kanatta fazla değişmemektedir. Bu değerler  $1.386 \text{ \AA}$  ve  $1.393 \text{ \AA}$  dır. Bağlayıcı grup olan ester gruplarındaki C-O-C açısı  $121.9 \pm 0.3^\circ$  olarak bulunmuştur. Kanatların ortasındaki fenilen halkalarının (B' ve B) konumunda alkoksi zincir uzaması ile büyük bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Merkezi fenilen halkasına göre B ve B'  $42.4^\circ$  düzlemden sapmıştır[50]. Görüldüğü gibi alkoksi zincir uzunluğunun geometrik parametreler üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır.

### 6.1.3 Substitüent Etkisi

Farklı substitüentlerle hazırlanmış olan serilerin elde edilen geometrik parametreleri Çizelge 6.3-10 da gösterilmiştir. Genel olarak tüm serilerde substitüentin olmadığı taraftaki geometrik parametreler aynı kalmış, değişiklikler substitüent tarafındaki kanatta gerçekleşmiştir. Bunun sonucu olarak, yapıdaki simetri bozulmuş, asimetric bir yapı ortaya çıkmıştır.

Substitüentin olduğu kanatta ester grubunu merkezi fenilen halkasına bağlayan C7-O11 bağı  $\text{NO}_2$ , CN, F için  $0.010 \text{ \AA}$  uzamış diğer substitüentlerde bir değişiklik olmamıştır. C7-O11-C13 açısı Cl, Br ve CN içeren moleküllerde  $4-5^\circ$  genişlemiştir. Bunun nedeni özellikle klorun elektronegatif olması ve ester grubundaki oksijeni itmesidir. CN ve Br içeren moleküllerde sterik engelleme de devreye girmektedir. Sterik engelleme ve substitüentin elektronegativitesi aynı zamanda kanadın ortasındaki fenilen halkasının da C13-C17 bağı etrafında dönmesine neden olmaktadır. Merkezi fenilen halkasının 4 pozisyonuna farklı substitüentlerin takılması esterdeki karboksil grubunun itmesiyle C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-O<sub>11</sub>-C<sub>13</sub> açısında büyük değişiklikler gözlemlenmiştir. X-Pbis1BB serisindeki en büyük değişiklik merkezi fenilen halkasının 4 pozisyonuna Cl takıldığında elde edilmiştir. Cl substitüentinin esterdeki karboksil grubunu itmesi ortadaki fenilen halkası ile merkezi fenilen halkası ile aynı düzleme getirmiştir.



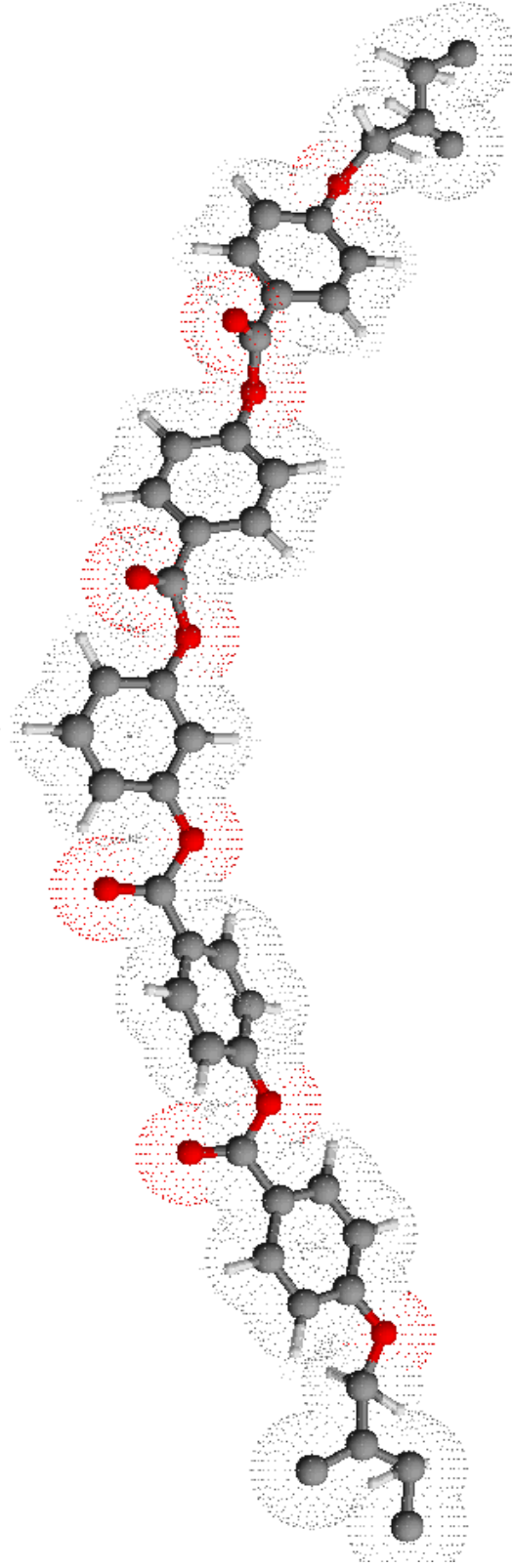
Şekil 6.2 Pbis1BB molekülü

Çizelge 6.3 X-Pbis1BB serisinin geometrik parametreleri (I)

Molekül	C <sub>69</sub> -O <sub>63</sub> - O <sub>54</sub> °	C <sub>53</sub> -C <sub>41</sub> Å	O <sub>38</sub> -C <sub>28</sub> Å	C <sub>41</sub> -O <sub>38</sub> - C <sub>28</sub> °	C <sub>27</sub> -C <sub>15</sub> Å	O <sub>12</sub> -C <sub>6</sub> Å	C <sub>15</sub> -O <sub>12</sub> - C <sub>6</sub> °	C <sub>32</sub> -C <sub>28</sub> - O <sub>38</sub> -C <sub>41</sub> °	C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> - O <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> °
F Pbis1BB	118.6	1.478	1.386	121.4	1.484	1.392	121.5	44.6	43.5
NO <sub>2</sub> Pbis1BB	118.6	1.477	1.384	121.9	1.481	1.381	122.8	39.0	148.8
CN Pbis1BB	118.6	1.477	1.384	122.3	1.481	1.384	122.3	36.0	144.9
CH <sub>3</sub> Pbis1BB	118.6	1.479	1.387	121.9	1.485	1.394	121.7	41.9	140.9
OH Pbis1BB	118.6	1.479	1.387	122.0	1.486	1.396	120.7	41.2	134.4
Br Pbis1BB	118.6	1.478	1.385	122.0	1.483	1.390	121.5	41.0	139.7
CF <sub>3</sub> Pbis1BB	118.6	1.478	1.385	122.3	1.483	1.387	121.9	39.0	142.9
Cl Pbis 1BB	118.6	1.480	1.384	125.7	1.485	1.388	125.9	0.0	-179.9

Çizelge 6.4 X-Pbis1BB serisinin geometrik parametreleri (II)

Molekül	C <sub>65</sub> -O <sub>64</sub> - C <sub>44</sub> °	C <sub>43</sub> -C <sub>39</sub> Å	O <sub>37</sub> -C <sub>18</sub> Å	C <sub>39</sub> -O <sub>37</sub> - C <sub>18</sub> °	C <sub>17</sub> -C <sub>13</sub> Å	O <sub>11</sub> -C <sub>7</sub> Å	C <sub>13</sub> -O <sub>11</sub> - C <sub>7</sub> °	C <sub>22</sub> -C <sub>18</sub> - O <sub>37</sub> -C <sub>39</sub> °	C <sub>4</sub> -C <sub>7</sub> - O <sub>11</sub> -C <sub>13</sub> °
F Pbis1BB	118.6	1.478	1.385	121.5	1.482	1.386	117.7	44.3	66.8
NO <sub>2</sub> Pbis1BB	118.6	1.478	1.386	122.2	1.478	1.376	118.3	144.2	65.6
CN Pbis1BB	118.6	1.478	1.385	121.9	1.480	1.375	125.9	142.3	7.8
CH <sub>3</sub> Pbis1BB	118.6	1.478	1.386	121.4	1.485	1.396	120.5	139.4	130.0
OH Pbis1BB	118.6	1.477	1.385	121.3	1.483	1.399	120.4	139.6	132.4
Br Pbis1BB	118.6	1.478	1.386	121.7	1.483	1.377	125.5	141.4	19.3
CF <sub>3</sub> Pbis1BB	118.6	1.478	1.385	122.1	1.481	1.380	124.3	143.8	152.9
Cl Pbis 1BB	118.6	1.480	1.384	125.8	1.483	1.378	126.3	0.1	-178.0



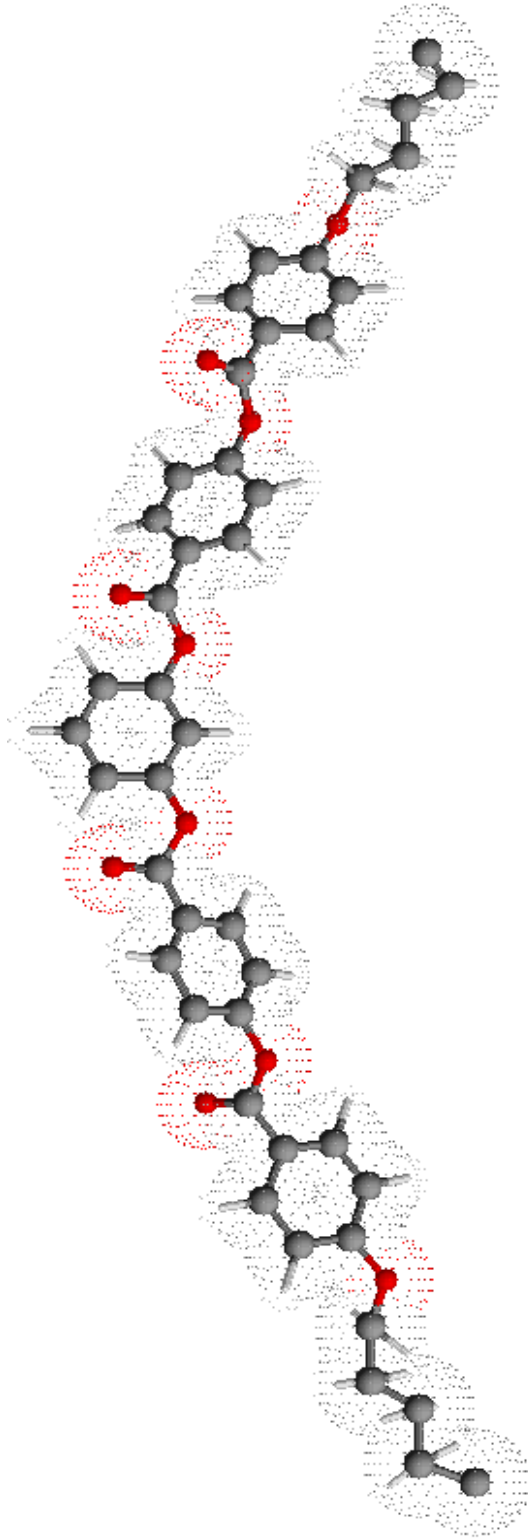
Şekil 6.3 Pbis4BB-2 molekülü

Çizelge 6.5 X-Pbis4BB-2 serisinin geometrik parametreleri (I)

Molekül	C <sub>69</sub> -O <sub>63</sub> - O <sub>54</sub> °	C <sub>53</sub> -C <sub>41</sub> Å	O <sub>38</sub> -C <sub>28</sub> Å	C <sub>41</sub> -O <sub>38</sub> - C <sub>28</sub> °	C <sub>27</sub> -C <sub>15</sub> Å	O <sub>12</sub> -C <sub>6</sub> Å	C <sub>15</sub> -O <sub>12</sub> - C <sub>6</sub> °	C <sub>32</sub> -C <sub>28</sub> - O <sub>38</sub> -C <sub>41</sub> °	C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> - O <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> °
F Pbis4BB-2	119.3	1.478	1.385	121.7	1.484	1.392	121.6	42.4	43.3
NO <sub>2</sub> Pbis4BB-2	119.4	1.476	1.383	121.9	1.481	1.381	122.7	41.0	148.5
CN Pbis4BB-2	119.4	1.477	1.384	122.2	1.481	1.384	122.2	39.2	144.3
CH <sub>3</sub> Pbis4BB-2	119.3	1.478	1.386	122.1	1.485	1.394	121.5	40.8	139.5
OH Pbis4BB-2	119.3	1.478	1.386	122.1	1.485	1.396	120.6	40.9	134.2
Br Pbis4BB-2	119.3	1.478	1.385	122.1	1.483	1.390	121.5	40.0	139.5
CF <sub>3</sub> Pbis4BB-2	119.3	1.477	1.384	122.3	1.482	1.387	121.9	38.8	142.6
Cl Pbis4BB-2	119.3	1.477	1.386	121.4	1.483	1.390	120.4	139.0	132.9

Çizelge 6.6 X-Pbis4BB-2 serisinin geometrik parametreleri (II)

Molekül	C <sub>65</sub> -O <sub>64</sub> - C <sub>44</sub> °	C <sub>43</sub> -C <sub>39</sub> A	O <sub>37</sub> -C <sub>18</sub> A	C <sub>39</sub> -O <sub>37</sub> - C <sub>18</sub> °	C <sub>17</sub> -C <sub>13</sub> A	O <sub>11</sub> -C <sub>7</sub> A	C <sub>13</sub> -O <sub>11</sub> - C <sub>7</sub> °	C <sub>22</sub> -C <sub>18</sub> - O <sub>37</sub> -C <sub>39</sub> °	C <sub>4</sub> -C <sub>7</sub> - O <sub>11</sub> -C <sub>13</sub> °
F Pbis4BB-2	119.3	1.478	1.386	121.5	1.482	1.386	117.7	44.2	66.7
NO <sub>2</sub> Pbis4BB-2	119.3	1.478	1.385	122.4	1.478	1.376	118.2	145.3	65.9
CN Pbis4BB-2	119.4	1.477	1.384	122.2	1.480	1.375	125.7	144.2	-169.6
CH <sub>3</sub> Pbis4BB-2	119.3	1.478	1.386	121.4	1.485	1.386	120.7	139.2	131.4
OH Pbis4BB-2	119.3	1.477	1.384	121.3	1.483	1.399	120.5	139.6	132.8
Br Pbis4BB-2	119.3	1.478	1.385	121.8	1.483	1.377	125.5	142.1	-162.9
CF <sub>3</sub> Pbis4BB-2	119.3	1.478	1.385	122.0	1.481	1.380	124.3	143.1	152.9
Cl Pbis4BB-2	119.3	1.478	1.385	122.0	1.481	1.382	120.1	41.3	128.9



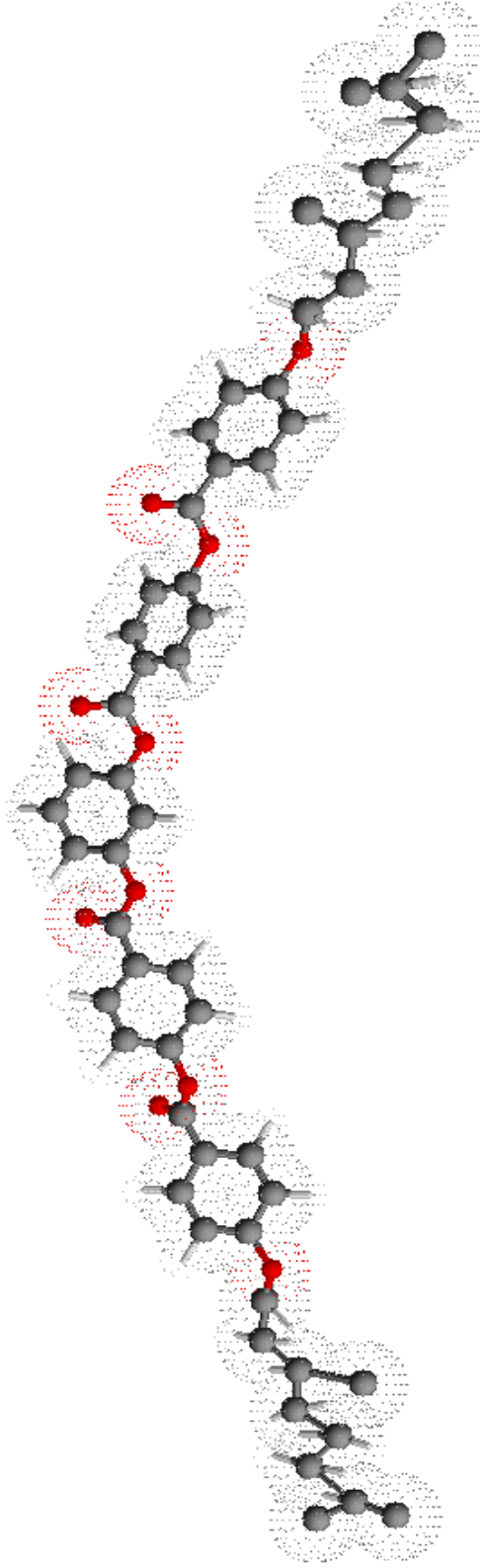
Şekil 6.4 Pbis5BB molekülü

Çizelge 6.7 X-Pbis5BB serisinin geometrik parametreleri (I)

Molekül	C <sub>69</sub> -O <sub>63</sub> - O <sub>54</sub> °	C <sub>53</sub> -C <sub>41</sub> Å	O <sub>38</sub> -C <sub>28</sub> Å	C <sub>41</sub> -O <sub>38</sub> - C <sub>28</sub> °	C <sub>27</sub> -C <sub>15</sub> Å	O <sub>12</sub> -C <sub>6</sub> Å	C <sub>15</sub> -O <sub>12</sub> - C <sub>6</sub> °	C <sub>32</sub> -C <sub>28</sub> - O <sub>38</sub> -C <sub>41</sub> °	C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> - O <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> °
F Pbis5 BB	119.1	1.477	1.386	121.5	1.484	1.392	121.7	42.8	140.6
NO <sub>2</sub> Pbis5BB	119.2	1.476	1.383	121.9	1.481	1.381	122.7	40.6	148.2
CN Pbis5BB	119.3	1.477	1.384	122.4	1.481	1.384	121.9	38.5	142.7
CH <sub>3</sub> Pbis5 BB	119.1	1.478	1.386	121.7	1.485	1.393	121.8	42.4	141.0
OH Pbis5BB	119.1	1.478	1.386	121.6	1.485	1.394	121.9	43.0	142.0
Br Pbis5BB	119.3	1.478	1.385	122.1	1.483	1.390	121.4	40.3	139.6
CF <sub>3</sub> Pbis5BB	119.3	1.477	1.384	122.6	1.482	1.387	121.6	37.8	140.9

Çizelge 6.8 X-Pbis5BB serisinin geometrik parametreleri (II)

Molekül	C <sub>65</sub> -O <sub>64</sub> - C <sub>44</sub> °	C <sub>43</sub> -C <sub>39</sub> Å	O <sub>37</sub> -C <sub>18</sub> Å	C <sub>39</sub> -O <sub>37</sub> - C <sub>18</sub> °	C <sub>17</sub> -C <sub>13</sub> Å	O <sub>11</sub> -C <sub>7</sub> Å	C <sub>13</sub> -O <sub>11</sub> - C <sub>7</sub> °	C <sub>22</sub> -C <sub>18</sub> - O <sub>37</sub> -C <sub>39</sub> °	C <sub>4</sub> -C <sub>7</sub> - O <sub>11</sub> -C <sub>13</sub> °
F Pbis5BB	119.3	1.478	1.386	121.9	1.482	1.386	117.8	142.3	66.3
NO <sub>2</sub> Pbis5BB	119.1	1.478	1.385	122.3	1.478	1.376	118.2	145.0	66.3
CN Pbis5BB	119.3	1.477	1.384	122.2	1.480	1.375	125.8	142.5	-170.0
CH <sub>3</sub> Pbis5 BB	119.2	1.478	1.386	121.4	1.485	1.396	120.4	139.4	129.5
OH Pbis5BB	119.2	1.478	1.387	122.0	1.484	1.390	117.6	142.9	74.0
Br Pbis5BB	119.3	1.478	1.385	121.9	1.483	1.377	125.6	142.8	-162.9
CF <sub>3</sub> Pbis5BB	119.2	1.478	1.385	122.1	1.481	1.380	124.4	143.6	153.1
Cl Pbis 5BB	119.2	1.478	1.385	121.8	1.482	1.382	119.9	141.6	128.1



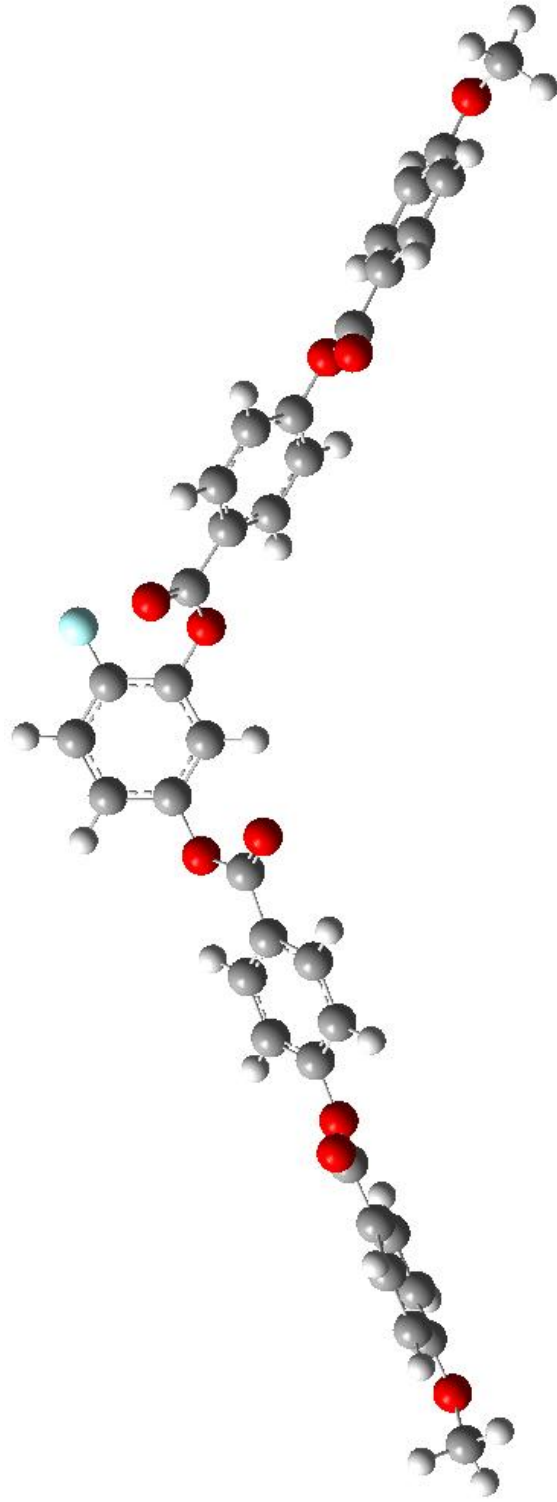
Şekil 6.5 Pbis8BB-3,7 molekülü

Çizelge 6.9 X-Pbis8BB-3,7 serisinin geometrik parametreleri (I)

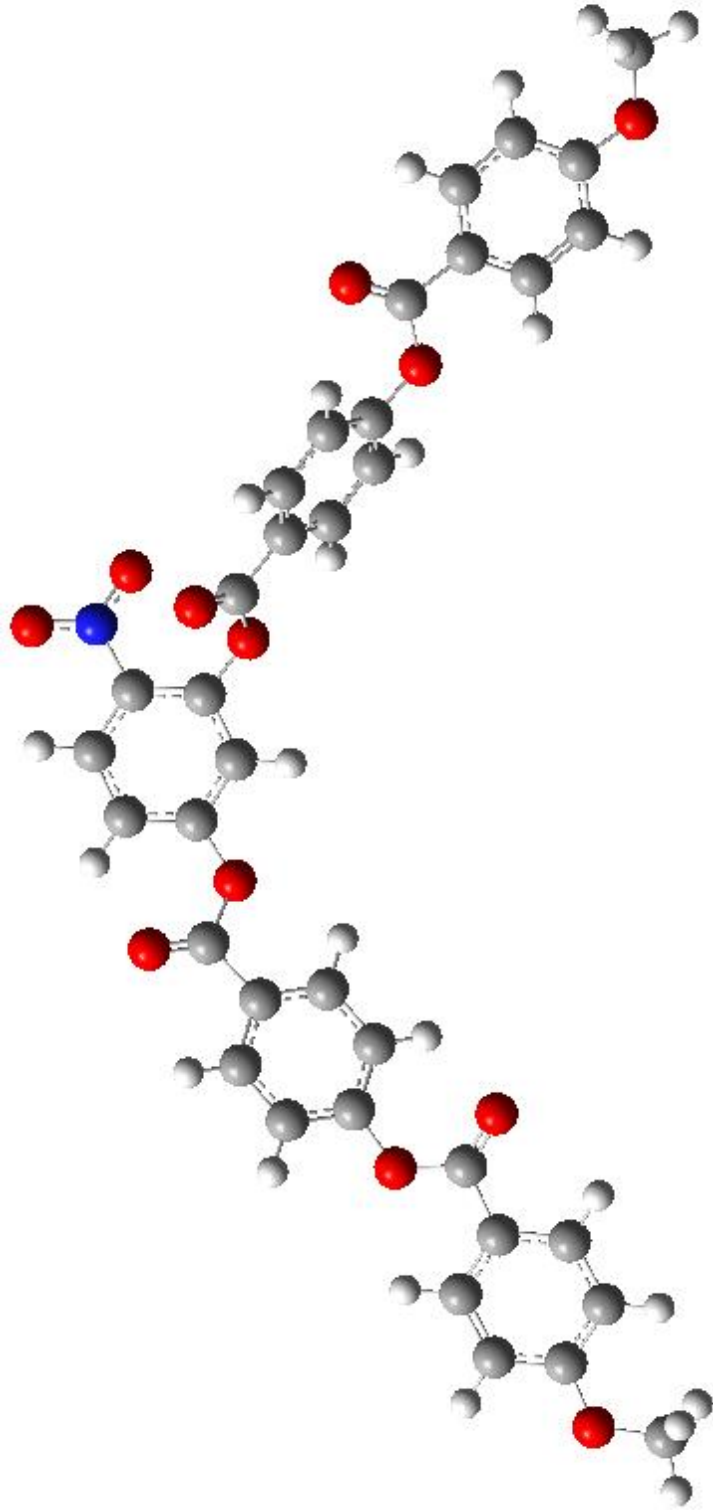
Molekül	C <sub>69</sub> -O <sub>63</sub> - O <sub>54</sub> °	C <sub>53</sub> -C <sub>41</sub> Å	O <sub>38</sub> -C <sub>28</sub> Å	C <sub>41</sub> -O <sub>38</sub> - C <sub>28</sub> °	C <sub>27</sub> -C <sub>15</sub> Å	O <sub>12</sub> -C <sub>6</sub> Å	C <sub>15</sub> -O <sub>12</sub> - C <sub>6</sub> °	C <sub>32</sub> -C <sub>28</sub> - O <sub>38</sub> -C <sub>41</sub> °	C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> - O <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> °
F Pbis8BB-3,7	119.3	1.477	1.385	122.0	1.484	1.392	122.2	41.3	42.5
NO <sub>2</sub> Pbis8BB-3,7	119.2	1.476	1.383	121.8	1.481	1.381	121.8	142.3	-149.2
CN Pbis8BB-3,7	119.2	1.477	1.384	122.3	1.481	1.384	122.2	145.7	39.7
CH <sub>3</sub> Pbis8BB-3,7	119.1	1.478	1.386	121.7	1.485	1.393	121.9	141.3	-141.5
OH Pbis8BB-3,7	119.2	1.478	1.386	122.2	1.485	1.395	121.0	144.0	-137.5
Br Pbis8BB-3,7	119.2	1.478	1.385	122.1	1.483	1.390	121.6	144.5	44.0
CF <sub>3</sub> Pbis8BB-3,7	119.2	1.477	1.384	122.5	1.482	1.387	121.7	145.7	42.2
Cl Pbis8BB-3,7	119.3	1.477	1.385	122.2	1.483	1.390	120.5	39.8	134.0

Çizelge 6.10 X-Pbis8BB-3,7 serisinin geometrik parametreleri (II)

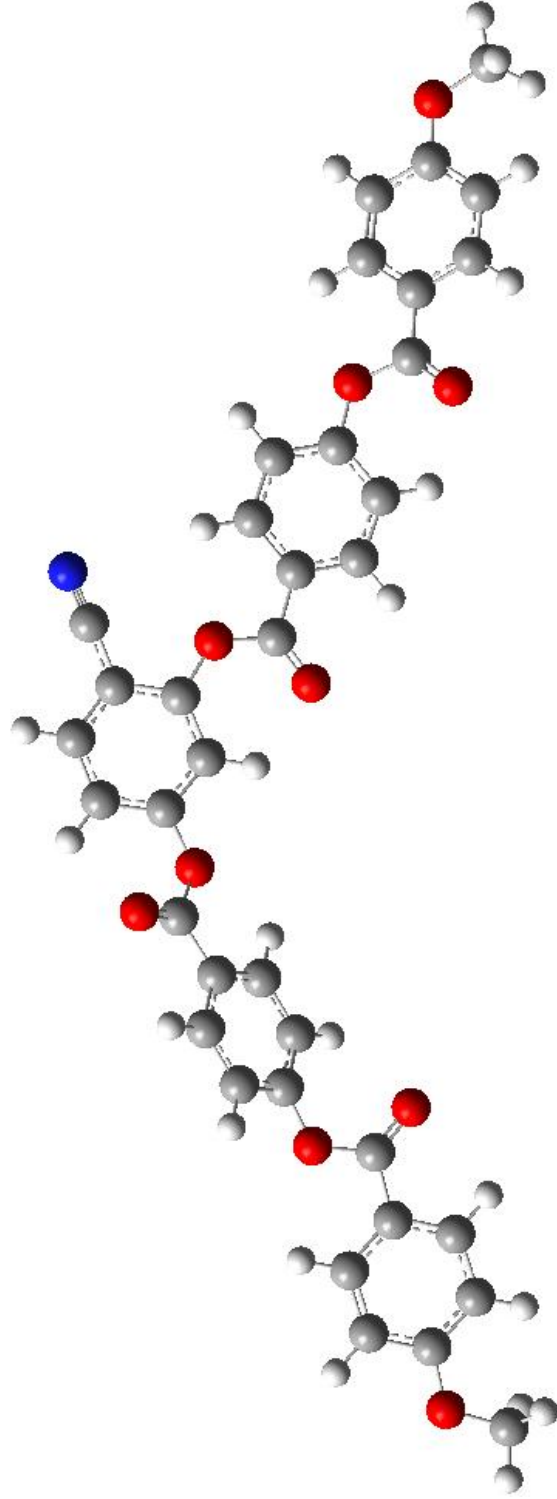
Molekül	C <sub>65</sub> -O <sub>64</sub> - C <sub>44</sub> °	C <sub>43</sub> -C <sub>39</sub> Å	O <sub>37</sub> -C <sub>18</sub> Å	C <sub>39</sub> -O <sub>37</sub> - C <sub>18</sub> °	C <sub>17</sub> -C <sub>13</sub> Å	O <sub>11</sub> -C <sub>7</sub> Å	C <sub>13</sub> -O <sub>11</sub> - C <sub>7</sub> °	C <sub>22</sub> -C <sub>18</sub> - O <sub>37</sub> -C <sub>39</sub> °	C <sub>4</sub> -C <sub>7</sub> - O <sub>11</sub> -C <sub>13</sub> °
F Pbis8BB-3,7	119.2	1.478	1.386	121.7	1.482	1.386	117.7	42.2	66.1
NO <sub>2</sub> Pbis8BB-3,7	119.2	1.478	1.385	122.6	1.478	1.376	118.2	37.6	115.0
CN Pbis8BB-3,7	119.1	1.477	1.385	121.4	1.480	1.375	125.9	34.3	10.8
CH <sub>3</sub> Pbis8BB-3,7	119.2	1.478	1.386	121.4	1.485	1.396	120.2	45.2	-127.4
OH Pbis8BB-3,7	119.1	1.478	1.387	121.1	1.484	1.390	117.5	46.3	111.2
Br Pbis8BB-3,7	119.1	1.477	1.385	121.3	1.483	1.377	126.0	45.2	-169.9
CF <sub>3</sub> Pbis8BB-3,7	119.3	1.477	1.385	121.7	1.481	1.380	123.9	42.9	-149.3
Cl Pbis8BB-3,7	119.2	1.478	1.385	122.0	1.482	1.382	120.1	-143.1	129.0



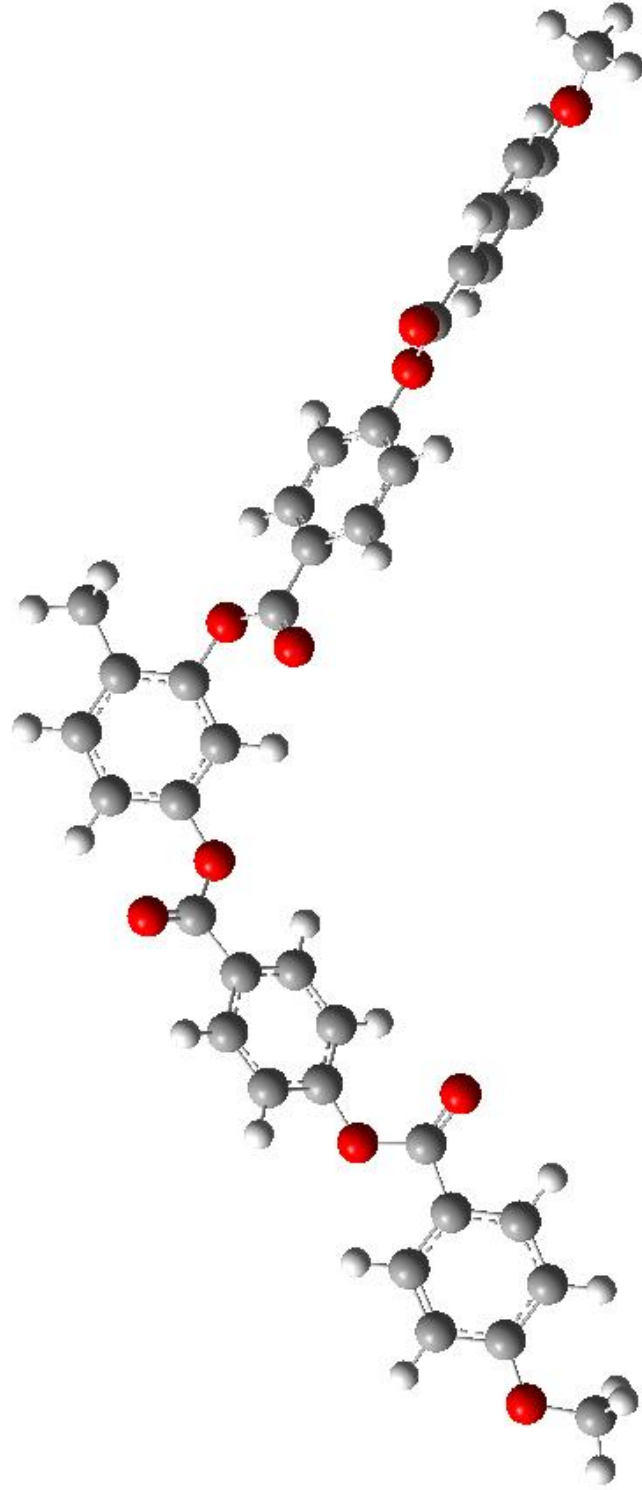
Şekil 6.6 F-Pbis1BB molekülü



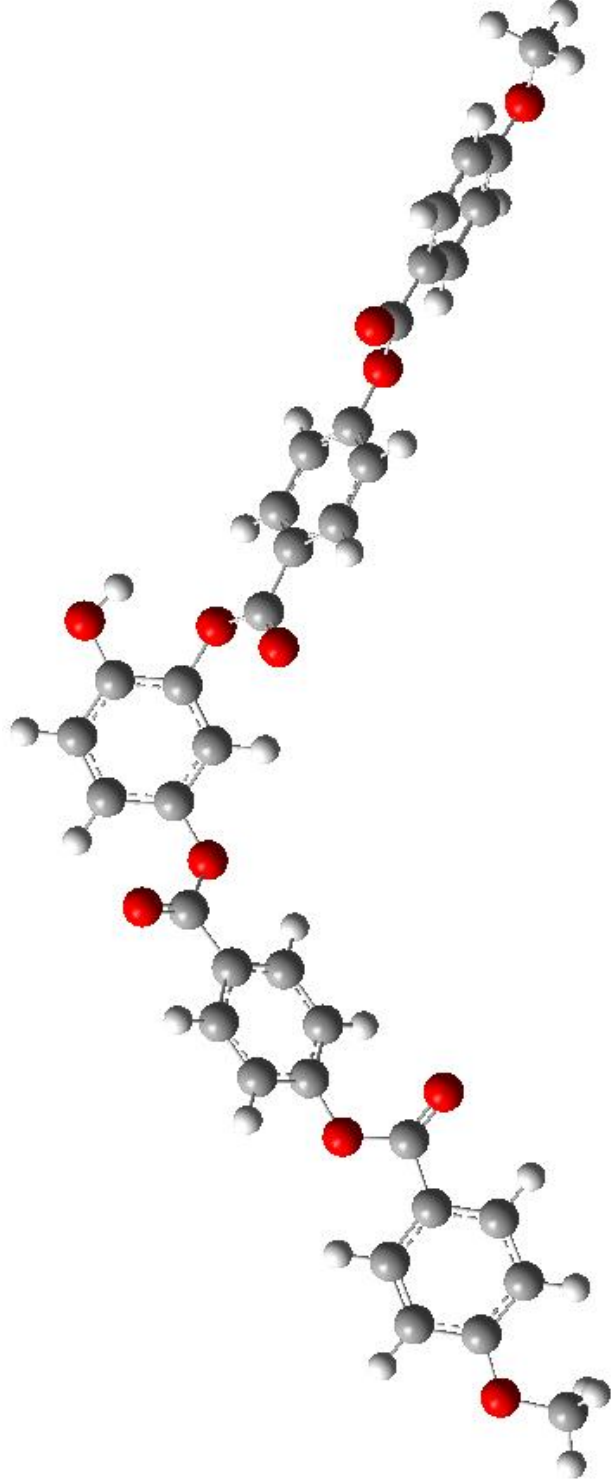
Şekil 6.7 NO<sub>2</sub>-Pbis1BB molekülü



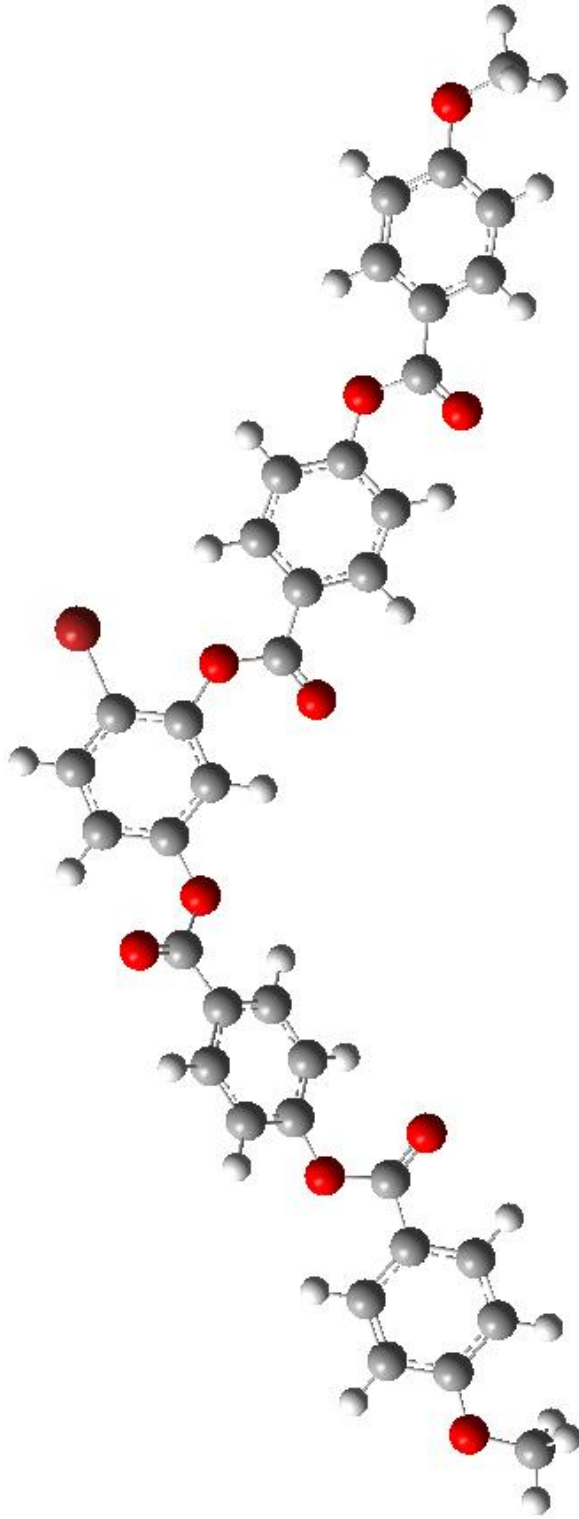
Şekil 6.8 CN-Pbis1BB molekülü



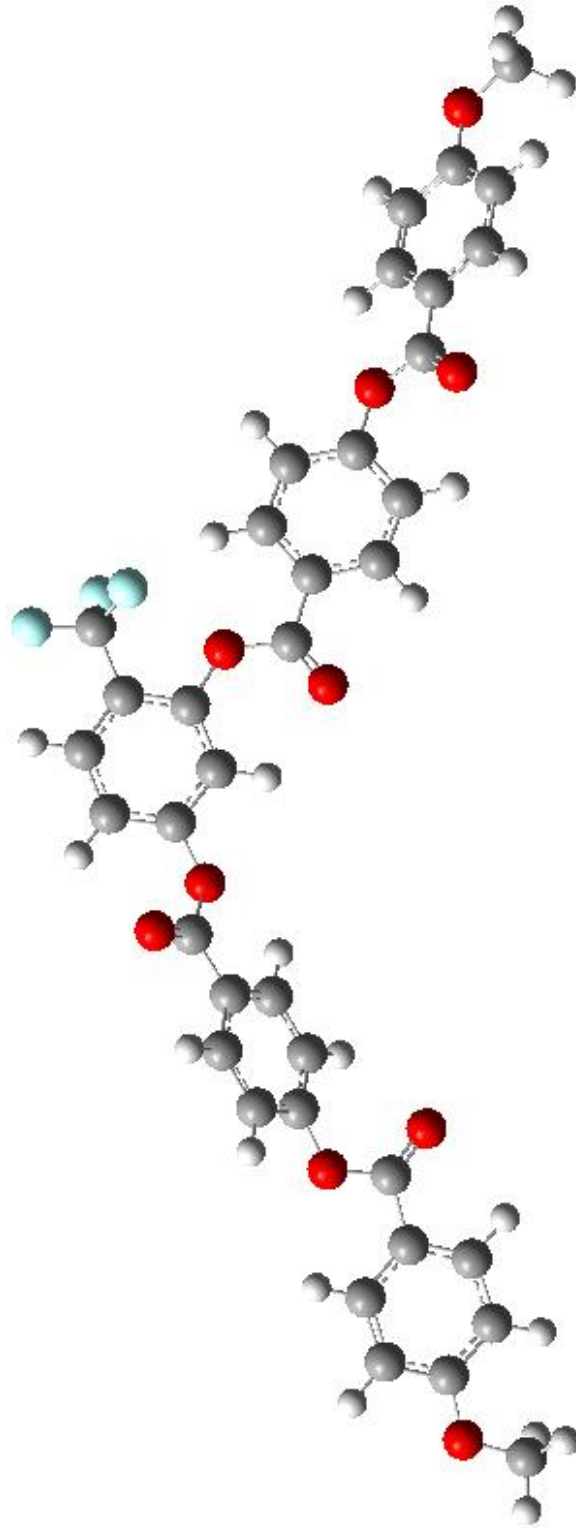
Şekil 6.9 CH<sub>3</sub>-Pbis1BB molekülü



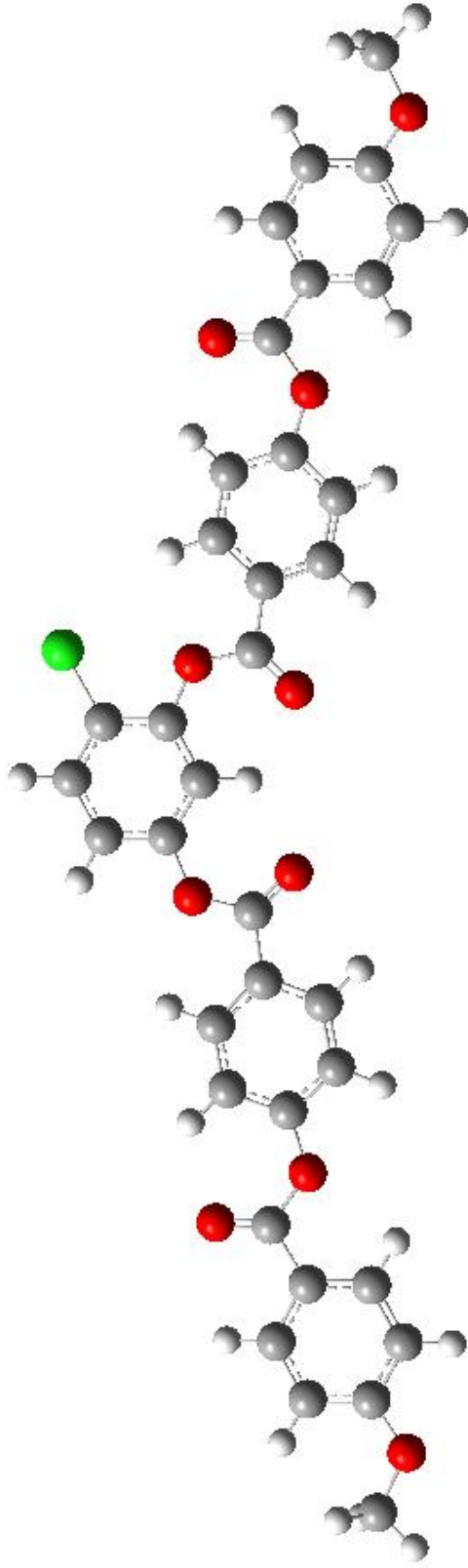
Şekil 6.10 OH-Pbis1BB molekülü



Şekil 6.11 Br-Pbis1BB molekülü



Şekil 6.12 CF<sub>3</sub>-Pbis1BB molekülü



Şekil 6.13 Cl-Pbis1BB molekülü

## 6.2 Toplam Enerji

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Yöntemi (DFT) ile moleküllerin toplam enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçları Çizelgeler 6.11-15 te gösterilmiştir.

Çizelge 6.11 deki Pbis-n-BB serisine ait değerler incelendiğinde alkoksi zincir uzunluğunun ve zincirdeki dallanmanın yapıyı termodinamik açıdan daha dayanıklı hale getirdiği ve enerjiyi azalttığı görülmektedir. En düşük enerjili molekül Pbis8BB-3,7 ve en yüksek enerjili molekül Pbis1BB'dir. Molekülün ucundaki alkoksi zincir uzunluğu arttıkça toplam enerji azalmaktadır. Pbis-n-BB serisinde eklenen her metil grubu ile birlikte enerjideki azalma ortalama olarak 78,627 Hartree' dir.

Substitüent içeren tüm serilerdeki (X-PbisnBB) en düşük enerjili molekül Br içerenlerdir. En yüksek enerjili molekül CH<sub>3</sub> içeren moleküllerdir. Substitüent içeren X-PbisnBB serilerinde en düşük enerjili moleküllerin brom substitüentine sahip moleküllerin olmasının nedeni, brom atomlarının d orbitallerindeki ortaklanmamış elektronların aromatik halka ile konjugasyona girmesidir. Metil grubunun etkisi ise zayıf elektron verici özelliği ile açıklanabilir.

X-Pbis4BB-2 ve X-Pbis5BB serilerindeki alkoksi zincirin kapalı formülü (-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>) olmasına rağmen. Dallanmanın etkisi Çizelge 6.13 ve Çizelge 6.14 kıyaslandığında görüldüğü gibi enerji değerlerinde çok büyük bir fark yapmamıştır. Bu gözleme dayanarak, alkoksi zincirindeki dallanmanın enerjiye önemli bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 6.11 Pbis-n-BB molekül serisinin toplam enerjisi

Molekül	Toplam Enerji (Hartree)
Pbis1BB	-2139.767
Pbis2BB	-2218.405
Pbis3BB	-2297.032
Pbis4BB	-2375.660
Pbis4BB-2	-2454.286
Pbis5BB	-2454.287
Pbis6BB	-2532.915
Pbis7BB	-2611.542
Pbis8BB	-2690.170
Pbis8BB-3	-2768.792
Pbis8BB-3,7	-2847.418

Çizelge 6.12 X-Pbis1BB serisinin toplam enerjisi

<b>Molekül</b>	<b>Toplam Enerji (Hartree)</b>
F Pbis1BB	-2238.995
Br Pbis1BB	-4710.869
Cl Pbis1BB	-2599.355
NO <sub>2</sub> Pbis1BB	-2344.258
OH Pbis1BB	-2214.982
CN Pbis1BB	-2232.009
CF <sub>3</sub> Pbis1BB	-2476.802
CH <sub>3</sub> Pbis1BB	-2179.084

Çizelge 6.13 X-Pbis4BB-2 molekül serisinin toplam enerjisi

<b>Molekül</b>	<b>Toplam Enerji (Hartree)</b>
F Pbis4BB-2	-2553.515
Br Pbis4BB-2	-5025.389
Cl Pbis4BB-2	-2913.878
NO <sub>2</sub> Pbis4BB-2	-2658.779
OH Pbis4BB-2	-2529.502
CN Pbis4BB-2	-2546.529
CF <sub>3</sub> Pbis4BB-2	-2791.322
CH <sub>3</sub> Pbis4BB-2	-2493.604

Çizelge 6.14 X-Pbis5BB molekül serisinin toplam enerjisi

<b>Molekül</b>	<b>Toplam Enerji (Hartree)</b>
F Pbis5BB	-2553.516
Br Pbis5BB	-5025.390
Cl Pbis5BB	-2913.879
NO <sub>2</sub> Pbis5BB	-2658.780
OH Pbis5BB	-2529.499
CN Pbis5BB	-2546.530
CF <sub>3</sub> Pbis5BB	-2719.323
CH <sub>3</sub> Pbis5BB	-2493.605

Çizelge 6.15 X-Pbis8BB-3,7 molekül serisinin toplam enerjisi

<b>Molekül</b>	<b>Toplam Enerji (Hartree)</b>
F Pbis8BB-3,7	-2946.646
Br Pbis8BB-3,7	-5418.520
Cl Pbis8BB-3,7	-3307.010
NO <sub>2</sub> Pbis8BB-3,7	-3051.910
OH Pbis8BB-3,7	-2922.629
CN Pbis8BB-3,7	-2939.661
CF <sub>3</sub> Pbis8BB-3,7	-3184.454
CH <sub>3</sub> Pbis8BB-3,7	-2886.736

## 6.3 Sınır Orbitaleri

### 6.3.1 Dolu Olan En Yüksek Enerjili Orbital Enerjisi ( $E_{\text{HOMO}}$ )

Yoğunluk Fonksiyoneli Yöntemi (DFT) ile hesaplanan 5 farklı serideki moleküllerin sınır orbital enerjileri  $E_{\text{HOMO}}$  ve  $E_{\text{LUMO}}$  değerleri Çizelgeler 6.16-20 de gösterilmiştir.  $E_{\text{HOMO}}$  değerinin düşük olması, elektronik açıdan dayanıklılığı arttırır. Substitüenti olmayan Pbis-n-BB serisindeki moleküllerin (Çizelge 6.16)  $E_{\text{HOMO}}$  değerleri ortalama olarak -0.2311 eV 'dir. Aynı serideki en düşük  $E_{\text{HOMO}}$  değeri -0.2324 eV ile Pbis1BB molekülündedir, en yüksek  $E_{\text{HOMO}}$  değeri ise -0.2306 eV ile Pbis8BB-3,7 molekülündedir. Bu değerlere göre, alkoksi zincir uzunluğunun artmasının ve zincirde dallanma olmasının molekülün elektronik dayanıklılığını azalttığı sonucuna varılabilir. Serideki diğer moleküllerin  $E_{\text{HOMO}}$  değerlerinde belirgin bir fark gözlenmemiştir.

Substitüenti olan X-Pbis1BB serisindeki moleküllerde (Çizelge 6.17)  $E_{\text{HOMO}}$  değerlerinin ortalaması -0.2292 eV'dir. Aynı serideki en düşük  $E_{\text{HOMO}}$  değeri -0.2350 eV ile CN-Pbis1BB molekülündedir, en yüksek  $E_{\text{HOMO}}$  değeri ise -0.2123 eV ile OH-Pbis1BB molekülüne aittir. X-Pbis4BB-2 serisindeki moleküllerde (Çizelge 6.18)  $E_{\text{HOMO}}$  değerlerinin ortalaması -0.2286 eV'dir. Aynı serideki en düşük  $E_{\text{HOMO}}$  değeri -0.23283 eV ile  $\text{CF}_3$ -Pbis4BB-2 molekülündedir, en yüksek  $E_{\text{HOMO}}$  değeri ise -0.21179 eV ile OH-Pbis4BB-2 molekülündedir. X-Pbis5BB serisindeki moleküllerde (Çizelge 6.19)  $E_{\text{HOMO}}$  değerlerinin ortalaması -0.2287 eV'dir. Aynı serideki en düşük  $E_{\text{HOMO}}$  değeri -0.2324 eV ile  $\text{CF}_3$ -Pbis5BB molekülündedir, en yüksek  $E_{\text{HOMO}}$  değeri ise -0.21410 eV OH-Pbis5BB molekülündedir. Pbis8BB-3,7 serisindeki moleküllerde (Çizelge 6.20)  $E_{\text{HOMO}}$  değerlerinin ortalaması -0.2285 eV'tir. Aynı serideki en düşük  $E_{\text{HOMO}}$  değeri -0.23222 eV ile CN-Pbis8BB-3,7 molekülündedir, en yüksek  $E_{\text{HOMO}}$  değeri ise -0.21423 eV ile OH-Pbis8BB-3,7 molekülündedir. Substitüent içeren X-PbisnBB serilerinde en yüksek  $E_{\text{HOMO}}$  değeri hidroksi grubu içeren moleküllerdedir. Yapılan incelemeye göre substitüentler genelde  $E_{\text{HOMO}}$  değerini fazla etkilememektedir. Ancak serilerde genel olarak siyano grubunun  $E_{\text{HOMO}}$  değerini azalttığı, hidroksi grubunun ise  $E_{\text{HOMO}}$  değerini arttırdığı görülmektedir.

### 6.3.2 Boş Olan En Düşük Enerjili Orbital Enerjisi ( $E_{\text{LUMO}}$ )

Pbis-n-BB serisindeki moleküllerin  $E_{\text{LUMO}}$  değerlerinin ortalaması -0.0557 eV'dir. Serideki  $E_{\text{LUMO}}$  değerleri birbirinde çok yakındır. Aynı serideki en düşük  $E_{\text{LUMO}}$  değeri -0.05681 ile Pbis1BB molekülündedir, en yüksek  $E_{\text{LUMO}}$  değeri -0.05546 Pbis8BB-3,7

ve Pbis8BB-3 moleküllerindedir. X-Pbis1BB serisindeki moleküllerde  $E_{LUMO}$  değerlerinin ortalaması  $-0.0632$  eV'dir. Aynı serideki en düşük  $E_{LUMO}$  değeri  $-0.08417$  ile  $NO_2$ -Pbis1BB molekülündedir, en yüksek  $E_{LUMO}$  değeri  $-0.05545$  eV'dir ve  $CH_3$  Pbis1BB molekülüne aittir.

X-Pbis4BB-2 serisinde  $E_{HOMO}$  değerlerinin ortalaması  $-0.0620$  eV'dir. Aynı serideki en düşük  $E_{LUMO}$  değeri  $-0.05678$  eV ile  $NO_2$ -Pbis4BB-2 molekülündedir, en yüksek  $E_{LUMO}$  değeri  $-0.05441$  eV ile  $CH_3$ -Pbis4BB-2 molekülündedir. X-Pbis5BB serisindeki moleküllerde  $E_{LUMO}$  değerlerinin ortalaması  $-0.0610$  eV'dir. Aynı serideki en düşük  $E_{LUMO}$  değeri  $-0.08359$  eV'dir ve  $NO_2$ -Pbis5BB molekülüne aittir, en yüksek  $E_{LUMO}$  değeri  $-0.05375$  eV'dir ve OH Pbis5BB molekülüne aittir. Pbis8BB-3,7 serisinde  $E_{LUMO}$  değerlerinin ortalaması  $-0.0609$  eV'dir. Aynı serideki en düşük  $E_{LUMO}$  değeri  $-0.08361$  eV'dir ve  $NO_2$ -Pbis8BB-3,7 molekülüne aittir, en yüksek  $E_{LUMO}$  değeri  $-0.05372$  eV'dir ve  $CH_3$ -Pbis8BB-3,7 molekülüne aittir. Sonuç olarak, alkoksi zincir uzunluğunun artmasının az da olsa  $E_{LUMO}$  değerini artırdığı, substitüentlerin ise  $E_{LUMO}$  değerinin azalttığı söylenebilir.

### 6.3.3 Fotokimyasal Dayanıklılık Ölçüsü ( $\Delta E$ )

İncelenen 5 serideki sınır orbital enerjileri arasındaki fark ( $\Delta E$ ), Çizelge 6.16, 6.17, 6.18, 6.19, 6.20' de gösterilmektedir.  $\Delta E$  değerleri ile moleküllerin optik ve fotokimyasal dayanıklılıkları belirlenebilmektedir.

Pbis-n-BB serisinde  $\Delta E$  değerlerinde belirgin bir fark gözlenmemiştir. Alkoksi zincir uzunluğunun ve zincirdeki dallanmanın fotokimyasal dayanıklılık üzerine bir etkisi olmadığı sonucuna varılabilir.

Substitüent içeren serilerde ise  $-NO_2$ ,  $-OH$  ve  $-CN$  substitüentleri dışında substitüentin  $\Delta E$  üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Belirtilen üç substitüentten  $-NO_2$ ,  $-OH$  ve  $-CN$  elektron çekici gruptur. Bu nedenle, molekülde substitüentin olması elektron dağılımını değiştirmekte bu da elektronik enerji seviyelerini etkilemektedir.

### 6.3.4 Global Sertlik ( $\eta$ ) ve global yumuşaklık (S)

Global sertlik molekülün tüm olarak dayanıklılığını gösteren bir DFT göstergesidir. Gerçekte molekülün bir etki altında elektronik düzenini değiştirmeye karşı gösterdiği direnci gösterir. Global yumuşaklık, global sertliğin tersi olup molekülün elektronik

düzenini değiştirmeye gösterdiği eğilimi belirtir. Bu nedenle moleküllerin elektronik açıdan dayanıklılıklarını temsil eder. Hesaplanan  $\eta$  ve S değerleri Çizelge 6.16, 6.17, 6.18, 6.19, 6.20' de listelenmiştir. Görüldüğü gibi alkoksi zincir uzunluğunun global sertlik veya yumuşaklık üzerinde bir etkisi yoktur.

Substitüent içeren serilerde ise en büyük etki  $\text{NO}_2$  ve OH grubu içeren moleküllerdedir. Bu moleküllerin serilerdeki diğer moleküllere kıyasla global sertlik değerleri daha az , global yumuşaklık değerleri en yüksektir. Aynı serilerde en yüksek global sertlik değerleri F içeren moleküllere aittir. Bunun sebebi Çizelge 5.2 de verildiği gibi F substitütentinin en küçük hacim değerine sahip olmasıdır.

Çizelge 6.16 Pbis-n-BB molekül serisinin sınır orbital enerjileri

Molekül	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	$\Delta E$ (eV)	$\eta$	S
Pbis1BB	-0.23241	-0.05681	0.17560	0.8780	0.5694
Pbis2BB	-0.23159	-0.05616	0.17543	0.8771	0.5700
Pbis3BB	-0.23129	-0.05582	0.17547	0.8773	0.5699
Pbis4BB	-0.23108	-0.05573	0.17535	0.8767	0.5703
Pbis4BB-2	-0.23131	-0.05574	0.17557	0.8778	0.5696
Pbis5BB	-0.23096	-0.05560	0.17536	0.8768	0.5702
Pbis6BB	-0.23089	-0.05558	0.17531	0.8765	0.5704
Pbis7BB	-0.23084	-0.05554	0.17530	0.8765	0.5704
Pbis8BB	-0.23082	-0.05553	0.17529	0.8765	0.5704
Pbis8BB-3	-0.23066	-0.05546	0.17520	0.8760	0.5707
Pbis8BB-3,7	-0.23070	-0.05546	0.17524	0.8762	0.5706

Çizelge 6.17 X-Pbis1BB molekül serisinin sınır orbital enerjileri

Molekül	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	$\Delta E$ (eV)	$\eta$	S
F Pb1BB	-0.23256	-0.05754	0.17502	0.8751	0.5713
Br Pb1BB	-0.23012	-0.05902	0.17110	0.8555	0.5844
Cl Pb1BB	-0.22749	-0.06032	0.16717	0.8358	0.5982
NO <sub>2</sub> Pb1BB	-0.23480	-0.08417	0.15063	0.7531	0.6639
OH Pb1BB	-0.21238	-0.06123	0.15115	0.7557	0.6616
CN Pb1BB	-0.23502	-0.06681	0.16821	0.8410	0.5945
CF <sub>3</sub> Pb1BB	-0.23496	-0.06133	0.17363	0.8681	0.5759
CH <sub>3</sub> Pb1BB	-0.22677	-0.05545	0.17132	0.8566	0.5837

Çizelge 6.18 X-Pbis4BB-2 molekül serisinin sınır orbital enerjileri

Molekül	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	$\Delta E$ (eV)	$\eta$	S
F Pb4BB-2	-0.23157	-0.05677	0.17480	0.8740	0.5720
Br Pb4BB-2	-0.22942	-0.05811	0.17131	0.8565	0.5837
Cl Pb4BB-2	-0.23225	-0.05678	0.17547	0.8773	0.5699
NO <sub>2</sub> Pb4BB-2	-0.23257	-0.08368	0.14889	0.7444	0.6716
OH Pb4BB-2	-0.21179	-0.06022	0.15157	0.7578	0.6598
CN Pb4BB-2	-0.23274	-0.06592	0.16682	0.8341	0.5994
CF <sub>3</sub> Pb4BB-2	-0.23283	-0.06038	0.17245	0.8622	0.5799
CH <sub>3</sub> Pb4BB-2	-0.22612	-0.05441	0.17171	0.8585	0.5824

Çizelge 6.19 X-Pbis5BB molekül serisinin sınır orbital enerjileri

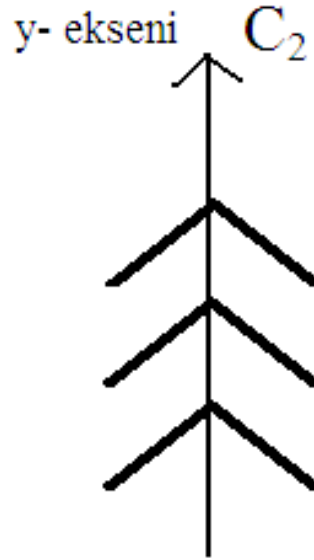
Molekül	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	$\Delta E$ (eV)	$\eta$	S
F Pbis5BB	-0.23130	-0.05670	0.17460	0.8730	0.5727
Br Pbis5BB	-0.22924	-0.05796	0.17128	0.8564	0.5838
Cl Pbis5BB	-0.23208	-0.05698	0.17510	0.8755	0.5711
NO <sub>2</sub> Pbis5BB	-0.23226	-0.08359	0.14867	0.7433	0.6727
OH Pbis5BB	-0.21410	-0.05375	0.16035	0.8017	0.6235
CN Pbis5BB	-0.23242	-0.06562	0.16680	0.8340	0.5995
CF <sub>3</sub> Pbis5BB	-0.23243	-0.06012	0.17231	0.8615	0.5803
CH <sub>3</sub> Pbis5BB	-0.22606	-0.05407	0.17199	0.8599	0.5814

Çizelge 6.20 X-Pbis8BB-3,7 molekül serisinin sınır orbital enerjileri

Molekül	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	$\Delta E$ (eV)	$\eta$	S
F Pbis8BB-3,7	-0.23097	-0.05651	0.17446	0.8723	0.6075
Br Pbis8BB-3,7	-0.22900	-0.05771	0.17129	0.8564	0.5838
Cl Pbis8BB-3,7	-0.23175	-0.05701	0.17474	0.8737	0.5722
NO <sub>2</sub> Pbis8BB-3,7	-0.23180	-0.08361	0.14819	0.7409	0.6748
OH Pbis8BB-3,7	-0.21423	-0.05380	0.14863	0.7431	0.6728
CN Pbis8BB-3,7	-0.23222	-0.06560	0.16662	0.8331	0.6001
CF <sub>3</sub> Pbis8BB-3,7	-0.23217	-0.05995	0.17222	0.8611	0.5806
CH <sub>3</sub> Pbis8BB-3,7	-0.22612	-0.05372	0.17240	0.8620	0.5800

## 6.4 Dipol Moment

İncelenen moleküller doğrusal olmayan bükülmüş çekirdekli moleküllerdir. Bu moleküllerin Şekil 6.14 te gösterildiği gibi, merkezi fenilen halkasının ortasından geçen ve halka düzlemine dik olan bir  $C_2$  simetri eksenleri vardır. Eksen boyunca yüksek bir dipol moment bileşeni bu moleküllerde polarlaşmaya neden olur ve sonuç olarak eksen boyunca tabakalar halinde dizilmelerini sağlar.



Şekil 6.14 Bükülmüş çekirdekli sıvı kristal molekülünün  $C_2$  simetri eksen

İncelenen 5 serideki moleküllerin dipol moment değerleri  $\mu$  ve dipol moment bileşenleri  $\mu_x$   $\mu_y$   $\mu_z$  hesaplanarak Çizelge 6.21-25 te listelenmiştir. Değerlerden de görüldüğü gibi alkoksi zincir uzunluğunun dipol moment üzerinde büyük bir etkisi olmamıştır. Substitüentlerin ise özellikle  $NO_2$  ve  $OH$  grubunun elektronegativiteleri nedeniyle dipol moment üzerinde büyük etkileri olmuştur. Tüm serilerde  $NO_2$  içeren moleküller en polar moleküllerdir. Diğer substitüentlerde ise dipol moment değerlerinde büyük bir fark görülmemektedir.

Dipol moment bileşenlerinden dipol momente en büyük katkı y-bileşeni  $\mu_y$  den olmaktadır. Bu durumda  $NO_2$  ve  $OH$  molekülün polarlığını arttırmakta diğer substitüentler ise polarlığa büyük bir katkı sağlamamaktadır. Bununla birlikte tüm moleküllerin dipol momentlerine %75-95 oranında  $\mu_y$  katkısı vardır.

Çizelge 6.21 Pbis-n-BB molekül serisinin toplam dipol moment değeri

Molekül	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$	Toplam Dipol Moment (Debye)
Pbis1BB	-1.6889	-4.9582	-3.5909	6.3506
Pbis2BB	-1.7391	-5.2948	-3.7188	6.6999
Pbis3BB	-1.7304	-5.4491	-3.8248	6.8787
Pbis4BB	-1.6978	-5.4795	-3.6569	6.8030
Pbis4BB-2	1.7415	5.7422	-3.6452	7.0209
Pbis5 BB	-1.6680	-5.4678	-3.7937	6.8608
Pbis6 BB	1.6409	5.4648	-3.6233	6.7591
Pbis7 BB	1.6181	5.4464	-3.7752	6.8215
Pbis8BB	1.5977	5.4550	-3.6236	6.7740
Pbis8BB-3	-1.6163	-5.8193	-3.3572	6.9100
Pbis8BB-3,7	-1.6227	-5.9443	-3.3203	6.9994

Çizelge 6.22 X-Pbis1BB molekül serisinin toplam dipol moment değeri

Molekül	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$	Toplam Dipol Moment (Debye)
F Pbis1BB	-1.9149	-3.8746	-3.8979	5.8201
Br Pbis1BB	0.0627	-3.6914	-1.4005	3.9486
Cl Pbis1BB	-1.4027	-2.1416	-0.0001	2.5601
NO <sub>2</sub> Pbis1BB	4.7191	9.8983	-1.9499	11.1377
OH Pbis1BB	1.9714	-6.1556	-2.9216	7.0932
CN Pbis1BB	-2.6124	-5.3939	-1.3968	6.1538
CF <sub>3</sub> Pbis1BB	-1.1295	-4.9615	-4.9615	5.7956
CH <sub>3</sub> Pbis1BB	1.2283	-4.9843	-3.3193	6.1130

Çizelge 6.23 X-Pbis4BB-2 molekül serisinin toplam dipol moment değeri

Molekül	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$	Toplam Dipol Moment (Debye)
F Pbis4BB-2	-1.8583	-4.5384	-3.9639	6.3058
Br Pbis4BB-2	-0.0392	-3.7954	-1.5524	4.1008
Cl Pbis4BB-2	1.8484	-4.2849	0.8264	4.7392
NO <sub>2</sub> Pbis4BB-2	4.8946	10.5035	-1.9970	11.7588
OH Pbis4BB-2	1.8769	-6.6261	-2.8717	7.4615
CN Pbis4BB-2	-2.7359	-5.2911	-1.1978	6.0758
CF <sub>3</sub> Pbis4BB-2	-1.2876	-5.2438	-2.8121	6.0880
CH <sub>3</sub> Pbis4BB-2	1.1351	-5.2501	-3.3192	6.3142

Çizelge 6.24 X-Pbis5BB molekül serisinin toplam dipol moment değeri

Molekül	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$	Toplam Dipol Moment (Debye)
F Pbis5BB	1.6623	8.2884	-2.3241	8.7671
Br Pbis5BB	-0.0267	-3.8839	-1.4567	4.1482
Cl Pbis5BB	-1.0059	-4.6967	0.6907	4.8526
NO <sub>2</sub> Pbis5BB	4.9387	10.6615	-1.9293	11.9072
OH Pbis5BB	0.8243	5.8643	-2.8484	6.5714
CN Pbis5BB	-2.7963	-5.3858	-1.1661	6.1795
CF <sub>3</sub> Pbis5BB	-1.3196	-5.1581	-2.7083	5.9735
CH <sub>3</sub> Pbis5BB	-1.0909	5.7864	-3.3687	6.7839

Çizelge 6.25 X-Pbis8BB-3,7 molekül serisinin toplam dipol moment değeri

Molekül	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$	Toplam Dipol Moment (Debye)
F Pbis8BB-3,7	-1.9023	-4.7599	-3.7351	6.3424
Br Pbis8BB-3,7	0.1813	-4.7517	-2.2754	5.2715
Cl Pbis8BB-3,7	-1.4265	-5.2432	0.0305	5.4339
NO <sub>2</sub> Pbis8BB-3,7	-4.7573	10.8630	-2.0635	12.0379
OH Pbis8BB-3,7	-0.9257	5.4054	-2.8415	6.1765
CN Pbis8BB-3,7	2.9524	-6.2581	-1.6436	7.1121
CF <sub>3</sub> Pbis8BB-3,7	-1.3650	5.9414	-2.5614	6.6124
CH <sub>3</sub> Pbis8BB-3,7	1.0465	6.1555	-3.2295	7.0296

## 6.5 Yük Dağılımı

Çizelgeler 6.26, 6.27 , 6.28, 6.29 ve 6.30 da 5 seri için incelenen moleküllerin yük dağılımları gösterilmiştir. İncelenen moleküllerin tümünde alkoksi grubu oksijen atomunun etkisi ile birlikte  $-0.24 \pm 0.03$  negatif özellik göstermektedir. Yük dağılımı ester grupları ve fenilen halkaları arasında olmuştur.

Substitüent olmayan seri incelendiğinde merkezi fenilen halkasının  $+0.66$  bir pozitif yüke sahip olduğu gözükmemektedir. Bağlı olan ester grupları ise (EsterII ve Ester III)  $-0.42$  lik negatif yüke sahiptir. Merkezi fenilen halkasına uzak olan ester grupları  $-0.42$  lik negatif yüke sahiptir. Merkezi fenilen halkasına yakın olan fenilen gruplar (FenilenII ve FenilenIV)  $+0.39$  ve  $+0.40$  yüküne sahiptir. Merkezi fenilen halkasına uzak olan fenilen grupları (FenilenI ve FenilenV)  $+0.31 \pm 0.1$  yüküne sahiptir. Alkoksi gruplarının yük yoğunluğu negatiftir ancak bu diğer ester gruplarından daha düşüktür. Substitüent olmayan seride zincirin dallanması veya zincirin uzaması yük dağılımında bir değişiklik oluşturmamıştır.

Substitüent elektronegativitesine bağlı olarak merkezi fenilen halkasının pozitif yükünü arttırmaktadır. En büyük değişim  $\text{NO}_2$  için elde edilmiştir.  $\text{NO}_2$  grubu  $-0.41$  lik negatif yüke sahipken, merkezi fenilen halkası pozitif yükünü  $+1.00$  e çıkarmıştır. OH ve F katkıları da  $\text{NO}_2$  ye benzer yönde ancak biraz daha azdır. Substitüent içeren moleküllerde alkoksi zincirleri ve merkezi fenilen halkasına bağlı ester gruplarının yüklerinde bir değişiklik olmamıştır.

X-Pbis1BB, X-Pbis4BB-2 , X-Pbis5BB, Pbis8BB-3,7 serilerinde , merkezdeki 4 pozisyonunda çeşitli substitüentlerin varlığı merkezdeki fenilen halkasının (fenilen III) ve bağlı olduğu ester (Ester III) grubunun yük dağılımına etkisi olduğu saptanmıştır. X-Pbis1BB, X-Pbis4BB-2 , X-Pbis5BB, Pbis8BB-3,7 serileri kendi aralarında kıyaslandığında, merkezdeki fenilen halkasındaki yük dağılımın birbirine benzediği gözlenmiştir. Eklenen substitüent grubunun elektronegativitesi ve büyüklüğüne göre yük dağılımı değişmektedir. Eklenen  $-\text{CN}$  ve  $-\text{CH}_3$  substitüentlerin hacim olarak birbirine yakın olmalarına rağmen elektronegativite değerleri farklı olduğundan farklı yük yoğunluğuna sahiptir. İncelenen substitüentler arasında en büyük etki  $-\text{NO}_2$  substitüentinden kaynaklanmaktadır, en düşük yük yoğunluğuna sahip substitüent klordur.

Çizelge 6.26 Pbis-n-BB molekül serisinin yük dağılımı

Molekül	Alkoksi zincir I	Fenilen -1	Ester-I	Fenilen 2	Ester-II	Fenilen -3	Ester-III	Fenilen -4	Ester-IV	Fenilen -5	Alkoksi zincir II
Pbis1BB	-0.22	0.33	-0.43	0.40	-0.42	0.66	-0.42	0.40	-0.43	0.34	-0.23
Pbis2BB	-0.24	0.32	-0.43	0.39	-0.42	0.66	-0.42	0.40	-0.43	0.32	-0.24
Pbis3BB	-0.23	0.32	-0.43	0.39	-0.42	0.66	-0.42	0.40	-0.43	0.32	-0.23
Pbis4BB	-0.25	0.32	-0.43	0.40	-0.42	0.66	-0.42	0.39	-0.43	0.32	-0.25
Pbis 4BB-2	-0.24	0.31	-0.43	0.39	-0.42	0.66	-0.42	0.39	-0.43	0.31	-0.24
Pbis5 BB	-0.22	0.32	-0.43	0.39	-0.42	0.66	-0.42	0.40	-0.43	0.32	-0.22
Pbis6 BB	-0.21	0.32	-0.43	0.40	-0.42	0.66	-0.42	0.39	-0.43	0.32	-0.21
Pbis7 BB	-0.22	0.32	-0.43	0.39	-0.42	0.66	-0.42	0.40	-0.43	0.32	-0.22
Pbis8BB	-0.23	0.32	-0.43	0.40	-0.42	0.66	-0.42	0.39	-0.43	0.31	-0.23
Pbis8BB-3	-0.25	0.32	-0.43	0.39	-0.42	0.66	-0.42	0.39	-0.43	0.32	-0.25
Pbis8BB-3,7	-0.25	0.32	-0.43	0.39	-0.42	0.66	-0.42	0.39	-0.43	0.32	-0.25

Çizelge 6.27 X-Pbis1BB molekül serisinin yük dağılımı

Molekül	Alkoksizincir I	Fenilen -1	Ester-I	Fenilen -2	Ester-II	Fenilen -3	Substitü-ent	Ester-III	Fenilen -4	Ester-IV	Fenilen -5	Alkoksizincir II
F Pbis1BB	-0.22	0.33	-0.43	0.39	-0.41	0.92	-0.28	-0.42	0.41	-0.43	0.33	-0.23
Br Pbis1BB	-0.23	0.33	-0.43	0.39	-0.42	0.72	-0.10	-0.40	0.40	-0.43	0.33	-0.23
Cl Pbis1BB	-0.22	0.34	-0.41	0.39	-0.40	0.61	0.01	-0.40	0.39	-0.41	0.34	-0.24
NO <sub>2</sub> Pbis1BB	-0.22	0.33	-0.43	0.39	-0.41	1.00	-0.41	-0.41	0.41	-0.43	0.33	-0.23
OH Pbis1BB	-0.23	0.33	-0.43	0.39	-0.42	0.91	-0.23	-0.45	0.40	-0.43	0.33	-0.22
CN Pbis1BB	-0.22	0.33	-0.43	0.40	-0.40	0.82	-0.22	-0.42	0.42	-0.43	0.34	-0.23
CF <sub>3</sub> Pbis1BB	-0.22	0.33	-0.43	0.39	-0.42	0.59	0.04	-0.41	0.44	-0.43	0.32	-0.23
CH <sub>3</sub> Pbis1BB	-0.23	0.33	-0.43	0.38	-0.42	0.72	-0.05	-0.43	0.39	-0.43	0.33	-0.23

Çizelge 6.28 X-Pbis4BB-2 molekül serisinin yük dağılımı

Molekül	Alkoksi zincir I	Fenilen -1	Ester -I	Fenilen -2	Ester-II	Fenilen -3	Substituent	Ester-III	Fenilen -4	Ester-IV	Fenilen -5	Alkoksi zincir II
F Pbis4BB-2	-0.24	0.32	-0.43	0.40	-0.41	0.92	-0.28	-0.42	0.41	-0.43	0.31	-0.24
Br Pbis4BB-2	-0.24	0.32	-0.43	0.41	-0.42	0.72	-0.10	-0.40	0.40	-0.43	0.32	-0.24
Cl Pbis4BB-2	-0.24	0.32	-0.43	0.41	-0.40	0.61	0.01	-0.43	0.39	-0.43	0.31	-0.24
NO <sub>2</sub> Pbis4BB-2	-0.24	0.32	-0.43	0.43	-0.41	1.00	-0.41	-0.41	0.42	-0.43	0.32	-0.24
OH Pbis4BB-2	-0.24	0.32	-0.43	0.38	-0.42	0.93	-0.23	-0.45	0.41	-0.43	0.32	-0.24
CN Pbis4BB-2	-0.23	0.32	-0.43	0.39	-0.40	0.80	-0.22	-0.42	0.39	-0.43	0.32	-0.23
CF <sub>3</sub> Pbis4BB-2	-0.24	0.32	-0.43	0.39	-0.42	0.61	0.04	-0.41	0.40	-0.43	0.32	-0.24
CH <sub>3</sub> Pbis4BB-2	-0.24	0.32	-0.43	0.39	-0.42	0.71	-0.05	-0.43	0.39	-0.43	0.32	-0.24

Çizelge 6.29 X-Pbis5BB molekül serisinin yük dağılımı

Molekül	Alkoksizincir I	Fenilen -I	Ester-I	Fenilen -2	Ester-II	Fenilen -3	Substitü -ent	Ester-III	Fenilen -4	Ester-IV	Fenilen -5	Alkoksizincir II
F Pbis5BB	-0.22	0.31	-0.43	0.38	-0.42	0.92	-0.28	-0.42	0.40	-0.43	0.32	-0.22
Br Pbis5BB	-0.24	0.32	-0.43	0.39	-0.42	0.72	-0.10	-0.40	0.39	-0.43	0.32	-0.22
Cl Pbis5BB	-0.22	0.32	-0.43	0.39	-0.43	0.62	0.01	-0.40	0.39	-0.43	0.32	-0.22
NO <sub>2</sub> Pbis5BB	-0.22	0.32	-0.43	0.42	-0.41	1.00	-0.41	-0.41	0.42	-0.43	0.32	-0.22
OH Pbis5BB	-0.22	0.31	-0.43	0.38	-0.42	0.90	-0.23	-0.41	0.43	-0.42	0.32	-0.22
CN Pbis5BB	-0.22	0.32	-0.43	0.40	-0.41	0.81	-0.22	-0.42	0.41	-0.43	0.33	-0.22
CF <sub>3</sub> Pbis5BB	-0.22	0.32	-0.43	0.39	-0.42	0.61	0.04	-0.41	0.40	-0.43	0.32	-0.22
CH <sub>3</sub> Pbis5BB	-0.22	0.31	-0.43	0.38	-0.42	0.72	-0.05	-0.43	0.39	-0.43	0.31	-0.22

Çizelge 6.30 X-Pbis8BB-3,7 molekül serisinin yük dağılımı

Molekül	Alkoksizincir I	Fenilen -1	Ester-I	Fenilen -2	Ester-II	Fenilen -3	Substü -ent	Ester-III	Fenilen -4	Ester-IV	Fenilen -5	Alkoksizincir II
F Pbis8BB- 3,7	-0.26	0.32	-0.43	0.40	-0.41	0.91	-0.28	-0.43	0.41	-0.43	0.32	-0.27
Br Pbis8BB- 3,7	-0.25	0.32	-0.43	0.39	-0.42	0.71	-0.10	-0.40	0.40	-0.43	0.32	-0.28
Cl Pbis8BB- 3,7	-0.25	0.32	-0.43	0.39	-0.42	0.63	0.03	-0.40	0.40	-0.43	0.32	-0.25
NO <sub>2</sub> Pbis8BB- 3,7	-0.27	0.32	-0.43	0.43	-0.41	1.01	-0.42	-0.41	0.41	-0.43	0.32	-0.24
OH Pbis8BB- 3,7	-0.25	0.32	-0.43	0.38	-0.43	0.90	-0.23	-0.41	0.39	-0.43	0.32	-0.26
CN Pbis8BB- 3,7	-0.26	0.32	-0.43	0.39	-0.41	0.82	-0.22	-0.42	0.41	-0.43	0.32	-0.28
CF <sub>3</sub> Pbis8BB- 3,7	-0.26	0.32	-0.43	0.39	-0.42	0.60	0.04	-0.41	0.41	-0.43	0.32	-0.27

## 6.6 Elektron Yoğunluğu

İncelenen moleküllerin elektron yoğunlukları Çizelgeler 6.31-35 te gösterilmiştir. Şekil 6.1'deki prototip yapıya göre her bir fenilen halkasına bir harf verilerek aşağıdaki tablolar oluşturulmuştur.

Substitüentsiz olan seride merkezi fenilen halkasının elektron yoğunluğu ile dış halkaların elektron yoğunluğu arasında belirgin bir fark olmamaktadır. Merkezi fenilen halkasının 4 pozisyonuna bir substitüent takılması genel olarak tüm moleküllerde merkezi fenilen halkasının elektron yoğunluğunu arttırmaktadır. Merkezi fenilen halkasının elektron yoğunluğu  $\text{Br} > \text{CF}_3 > \text{NO}_2 > \text{Cl} > \text{CN} > \text{CH}_3 > \text{F} > \text{OH}$  sıralamasına göre değişmektedir. Merkezi fenilen halkasının elektron yoğunluğunun dıştaki fenilen halkalarından daha büyük olması moleküllerin B fazı meydana getirme olasılıklarını arttırmaktadır. Çekirdekdeki kolların orta noktasında bulunan fenilen halkalarında az da olsa bir elektron yoğunluğu farkı gözlenmiştir. Bu farklılığın substitüentin varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 6.31 Pbis-n-BB molekül serisinin yük yoğunluğu

Molekül	C'	B'	A	B	C
Pbis1BB	36.28	36.24	35.95	36.24	36.28
Pbis2BB	36.28	36.24	35.95	36.24	36.28
Pbis3BB	36.28	36.24	35.95	36.24	36.28
Pbis4BB	36.28	36.24	35.95	36.24	36.28
Pbis 4BB-2	36.28	36.24	35.95	36.24	36.28
Pbis5 BB	36.28	36.24	35.95	36.24	36.28
Pbis6 BB	36.28	36.24	35.95	36.24	36.28
Pbis7 BB	36.28	36.24	35.96	36.24	36.28
Pbis8BB	36.28	36.24	35.96	36.24	36.28
Pbis8BB-3	36.28	36.24	35.96	36.24	36.28
Pbis8BB-3,7	36.28	36.24	35.96	36.24	36.28

Çizelge 6.32 X-Pbis1BB Molekül serisinin yük yoğunluğu

Molekül	C'	B'	A	B	C
F Pbis1BB	36.28	36.23	44.83	36.22	36.28
Br Pbis1BB	36.28	36.25	70.90	36.24	36.28
Cl Pbis1BB	36.28	36.28	52.95	36.27	36.28
NO <sub>2</sub> Pbis1BB	36.27	36.23	58.95	36.23	36.27
OH Pbis1BB	36.28	36.24	44.78	36.24	36.28
CN Pbis1BB	36.28	36.25	48.95	36.25	36.28
CF <sub>3</sub> Pbis1BB	36.28	36.25	68.87	36.24	36.28
CH <sub>3</sub> Pbis1BB	36.28	36.24	44.90	36.24	36.28

Çizelge 6.33 X- Pbis4BB-2 Molekül serisinin yük yoğunluğu

Molekül	C'	B'	A	B	C
F Pbis4BB-2	36.28	36.23	44.82	36.22	36.28
Br Pbis4BB-2	36.28	36.25	70.90	36.24	36.28
Cl Pbis4BB-2	36.28	36.25	52.91	36.24	36.28
NO <sub>2</sub> Pbis4BB-2	36.27	36.24	58.93	36.23	36.27
OH Pbis4BB-2	36.28	36.26	44.78	36.24	36.28
CN Pbis4BB-2	36.28	36.24	48.95	36.25	36.28
CF <sub>3</sub> Pbis4BB-2	36.28	36.25	68.88	36.25	36.28
CH <sub>3</sub> Pbis4BB-2	36.28	36.24	44.78	36.24	36.28

Çizelge 6.34 X- Pbis5BB Molekül serisinin yük yoğunluğu

Molekül	C'	B'	A	B	C
F Pbis5BB	36.28	36.23	44.82	36.23	36.28
Br Pbis5BB	36.28	36.24	70.90	36.24	36.28
Cl Pbis5BB	36.28	36.24	52.86	36.24	36.28
NO <sub>2</sub> Pbis5BB	36.27	36.23	58.94	36.24	36.27
OH Pbis5BB	36.28	36.24	44.67	36.23	36.28
CN Pbis5BB	36.28	36.24	48.95	36.25	36.28
CF <sub>3</sub> Pbis5BB	36.28	36.25	68.86	36.25	36.28
CH <sub>3</sub> Pbis5BB	36.29	36.24	44.78	36.25	36.28

Çizelge 6.35 X- Pbis8BB-3,7 Molekül serisinin yük yoğunluğu

Molekül	C'	B'	A	B	C
F Pbis8BB-3,7	36.27	36.25	44.83	36.24	36.28
Br Pbis8BB-3,7	36.27	36.25	70.91	36.25	36.28
Cl Pbis8BB-3,7	36.27	36.24	52.87	36.25	36.27
NO <sub>2</sub> Pbis8BB-3,7	36.28	36.24	58.93	36.24	36.27
OH Pbis8BB-3,7	36.28	36.26	44.76	36.24	36.28
CN Pbis8BB-3,7	36.27	36.24	48.96	36.25	36.28
CF <sub>3</sub> Pbis8BB-3,7	36.28	36.26	68.90	36.27	36.28
CH <sub>3</sub> Pbis8BB-3,7	36.28	36.26	44.77	36.25	36.28

## 6.7 Bükülme Açısı

Bükülmüş çekirdekli sıvı kristallerde kanatlar arasındaki bükülme açısı  $\alpha$  sıvı kristal özellikler açısından büyük önem taşımaktadır. Bu açı 109-130° arasında olduğunda sıvı kristal molekülü B fazlarını oluşturmaktadır. Açı, bu sınırların dışında olduğunda molekülün B fazı oluşturması zorlaşmaktadır [50] .

İncelenen serilere ait moleküllerin bükülme açıları Bölüm 5 te açıklanan yöntemle göre ayrı ayrı hesaplanmış ve Çizelge 6.36- 40 ta gösterilmiştir.

Uçtaki alkoksi zincirin uzamasıyla ve dallanması ile birlikte Pbis4BB-2 ve Pbis8BB-3,7 molekülleri dışında bükülme açısında çok az bir artış meydana geldiği gözlemlenmiştir (Çizelge 6.36, Şekil 6.15).

Çizelge 6.36 Pbis-n-BB molekül serisinin bükülme açısı

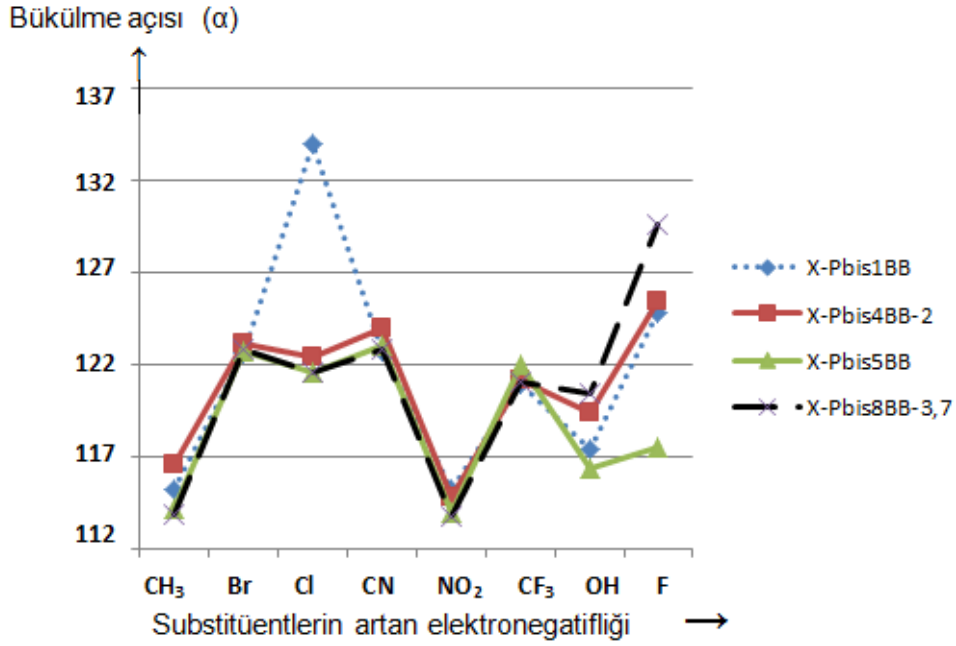
Molekül	$\alpha$
Pbis1BB (1)	119.0
Pbis2BB (2)	119.1
Pbis3BB (3)	119.6
Pbis4BB (4)	119.8
Pbis4BB-2 (5)	119.0
Pbis5 BB (6)	120.6
Pbis6 BB (7)	120.7
Pbis7 BB (8)	121.3
Pbis8BB (9)	121.3
Pbis8BB-3 (10)	121.5
Pbis8BB-3,7 (11)	120.6



Şekil 6.15 Pbis-n-BB molekül serisinde alkoksi zincir uzunluğunun bükülme açısına etkisi

Şekil 6.15 substitüentsiz PbisnBB serisi için bükülme açısının alkoksi zincir uzunluğu ile değişimini göstermektedir. Görüldüğü gibi zincir uzunluğu genel olarak bükülme açısını arttırıcı yönde bir etki göstermiştir. Ancak bu artış zincirdeki on metil grubu için  $2.5^\circ$  kadardır. 5 numaralı molekülün (Pbis4BB-2) 2 numaralı karbon atomunda bir dallanma vardır. Aynı şekilde 11 numaralı molekülün (Pbis8BB-3,7) 3 ve 7 numaralı karbonlarında dallanma bulunmaktadır. Şekil 6.15 ten de görüldüğü gibi dallanma zincir uzunluğunun tersine açıda bir azalma meydana getirmektedir. Bu etkiyi de kanatlardaki alkoksi grupları arasındaki itme ile açıklayabiliriz. Diğer taraftan elde edilen değerlerin tümü  $119,0-121,3^\circ$  aralığındadır. Bu değerler incelenen moleküllerin tamamının B fazı oluşturabileceğini göstermektedir. Bu sonuç literatürdeki deneysel sonuçlarla uyum içindedir. Reddy ve Sadashivanın [60] çalışma sonuçlarına göre Pbis-n-BB serisinde Pbis1BB, Pbis2BB, Pbis3BB, Pbis4BB ve Pbis5 BB molekülleri B<sub>6</sub> fazı göstermektedir. Pbis6BB, Pbis7 BB ve Pbis8BB molekülleri ise B<sub>1</sub> fazına sahiptir. B<sub>1</sub> fazına sahip moleküllerin kanatları arasındaki bükülme açısı deneysel olarak  $120^\circ$  [16] olarak bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen hesapsal değerlerle literatürdeki deneysel değer aralığında  $\pm 1,0^\circ$  lik bir fark bulunmaktadır.

Substitüentli seriler için elde edilen değerler Çizelge 6.37-40 ta gösterilmektedir. Görüldüğü gibi Pbis1BB molekülünün bükülme açısı merkezi fenilen halkasının 4 konumuna substitüent eklendiğinde ortalama  $121.61^\circ$  ye artmıştır.



Şekil 6.16 X-PbisnBB serisinin substitüent elektronegatifliği- bükülme açısına etkisi

Pbis4BB-2 molekülünde bükülme açısı  $120.88^\circ$  ye atmıştır. Pbis5BB molekülünde  $120.6^\circ$  ya ve Pbis8BB-3,7 molekülünde ise  $118.93^\circ$  ye azalmıştır. Bu değerlere göre substitüentin genel etkisi bükülme açısını arttırıcı yönde olmuştur. Bu sonuç substitüentlerin sterik etkisinden kaynaklanmaktadır. Substitüentli serilerde (X-PbisnBB) en büyük bükülme açısı Cl ve F içerenlerde, en küçük bükülme açısı ise NO<sub>2</sub> içerenlerdedir. Alkoksi zincir uzunluğu ve dallanma genelde substitüent içeren moleküllerde bükülme açısını etkilememektedir. -NO<sub>2</sub>, -CN,- Br, -CF<sub>3</sub> substitüentleri takılı olan moleküllerde alkoksi zincirin uzaması ve dallanması bükülme açısında belirgin bir değişiklik yapmamaktadır. Ancak F, OH ve az da olsa CH<sub>3</sub> substitüentli moleküllerde zincirin uzaması ve dallanma açısı büyük ölçüde etkilemektedir.

Değişik substitüentlere göre etkiyi açıklayabilmek amacıyla bükülme açısının değişimi her substitüentin elektronegativitesine göre grafiklenmiştir. Şekil 6.16 da görüldüğü gibi elektronegativitenin artışı bükülme açısını genişletmektedir. Bunun nedeni elektronegatif substitüentin kendi tarafındaki kanatta bulunan ester grubundaki oksijeni itmesi, itme sonucu karboksil grubunun düzlem dışına dönerek fenilen halkası ile arasındaki konjugasyonun yok olmasıdır. Ancak Şekil 6.16 dan da görüldüğü gibi OH ve NO<sub>2</sub> grupları bükülme açısını farklı etkilemekte, açığı azaltmaktadır.

Çizelge 6.37 X-Pbis1BB molekül serisinin bükülme açısı

<b>Molekül</b>	<b><math>\alpha</math> (°)</b>
F Pbis1BB	124.8
NO <sub>2</sub> Pbis1BB	115.2
CN Pbis1BB	122.7
CH <sub>3</sub> Pbis1BB	115.2
OH Pbis1BB	117.4
Br Pbis1BB	122.6
CF <sub>3</sub> Pbis1BB	121.0
Cl Pbis1BB	134.0

Çizelge 6.38 X-Pbis4BB-2 molekül serisinin bükülme açısı

<b>Molekül</b>	<b><math>\alpha</math> (°)</b>
F Pbis4BB-2	125.5
NO <sub>2</sub> Pbis4BB-2	114.8
CN Pbis4BB-2	124.0
CH <sub>3</sub> Pbis4BB-2	116.6
OH Pbis4BB-2	119.4
Br Pbis4BB-2	123.2
CF <sub>3</sub> Pbis4BB-2	121.2
Cl Pbis4BB-2	122.4

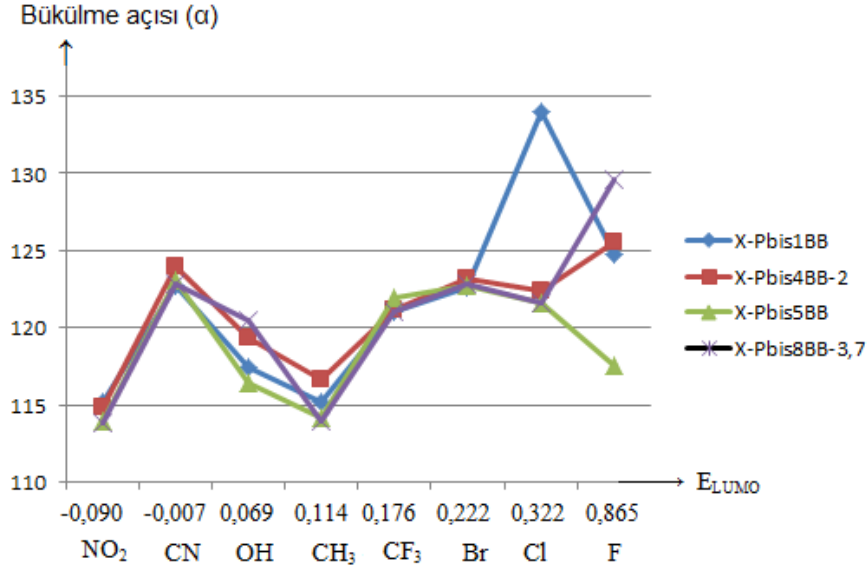
Çizelge 6.39 X-Pbis5BB molekül serisinin bükülme açısı

Molekül	$\alpha$ (°)
F Pbis5 BB	117.5
NO <sub>2</sub> Pbis5BB	114.0
CN Pbis5BB	123.1
CH <sub>3</sub> Pbis5 BB	114.2
OH Pbis5BB	116.4
Br Pbis5BB	122.7
CF <sub>3</sub> Pbis5BB	122.0
Cl Pbis5BB	121.6

Çizelge 6.40 X-Pbis8BB-3,7 molekül serisinin bükülme açısı

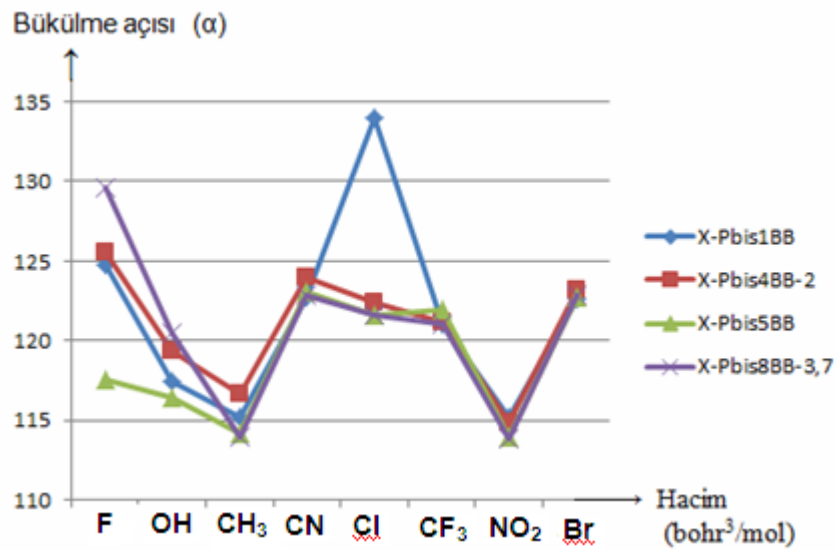
Molekül	$\alpha$ (°)
F Pbis8BB-3,7	129.6
NO <sub>2</sub> Pbis8BB-3,7	113.8
CN Pbis8BB-3,7	122.9
CH <sub>3</sub> Pbis8BB-3,7	113.9
OH Pbis8BB-3,7	120.5
Br Pbis8BB-3,7	122.9
CF <sub>3</sub> Pbis8BB-3,7	121.1
Cl Pbis8BB-3,7	121.6

Elektron ilgisi grubun elektron alma kabiliyetinin yanı sıra elektron aldığı anda enerjisindeki azalmayı temsil eder. Bu değer substitüentin  $E_{LUMO}$  değeri ile orantılıdır. Bu nedenle elektron ilgisinin bükülme açısı üzerindeki etkisi Şekil 6.17 de bükülme açısı  $E_{LUMO}$  ya karşı grafiklenmiştir. Sonuç olarak elektron ilgisinin OH, CH<sub>3</sub> ve F dışındaki substitüentler için bükülme açısını arttırıcı yönde rol oynadığı saptanmıştır.



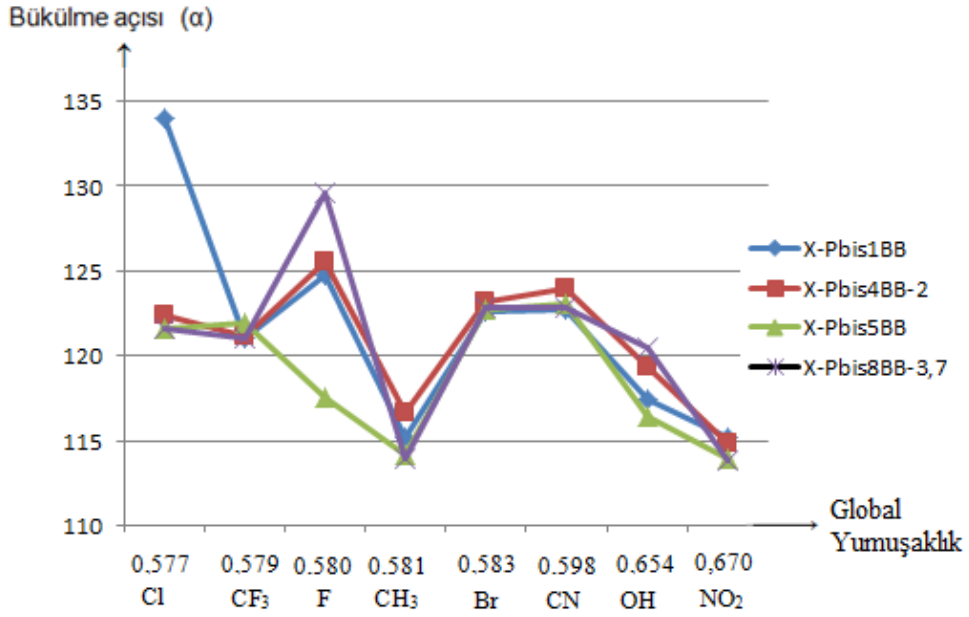
Şekil 6.17 X-PbisnBB serisinin substitüent  $E_{LUMO}$ -Bükülme açısı grafiği

Bu çalışmada incelenen substitüentlerin yapı ve büyüklükleri birbirinden farklıdır. Bükülme açısına substitüent büyüklüğünün etkisini açıklayabilmek için Şekil 6.18 de bükülme açısı substitüentlerin DFT/B3LYP/6-31G\* yöntemiyle hesaplanmış olan ve Çizelge 5.2 de gösterilmiş olan hacimlerine karşı grafiklenmiştir. Substitüentin hacminin artması doğal olarak kanatlar arasındaki açıyı daraltır. Şekil 6.18 den de görüldüğü gibi CN ve Cl dışındaki substitüentler için bükülme açısı azalmaktadır. CN ve Cl ise elektronegativiteleri ve polar etkileşimleri nedeniyle bükülme açısını arttırmaktadırlar.



Şekil 6.18 X-PbisnBB serisinde substitüent hacminin bükülme açısına etkisi

Global yumuşaklık (S) moleküllerin polarlaşabilmesi ile ilgilidir. Yumuşak moleküllerin polarlaşma kapasitesi yüksektir. Bu nedenle elektron düzenlerinde büyük değişimler olabilir. Elektron düzenindeki değişimler molekülde dipol etkileşimleri oluşturarak bükülme açısını değiştirir. Şekil 6.19 dan da görüldüğü gibi global yumuşaklığı düşük olan substitüentler için bükülme açısı büyük hatta Cl için sınırların dışında  $134^\circ$  dir. Global yumuşaklığı yüksek olan substitüentler OH ve  $\text{NO}_2$  için ise bükülme açısı  $115\text{-}120^\circ$  arasında bulunmuştur.



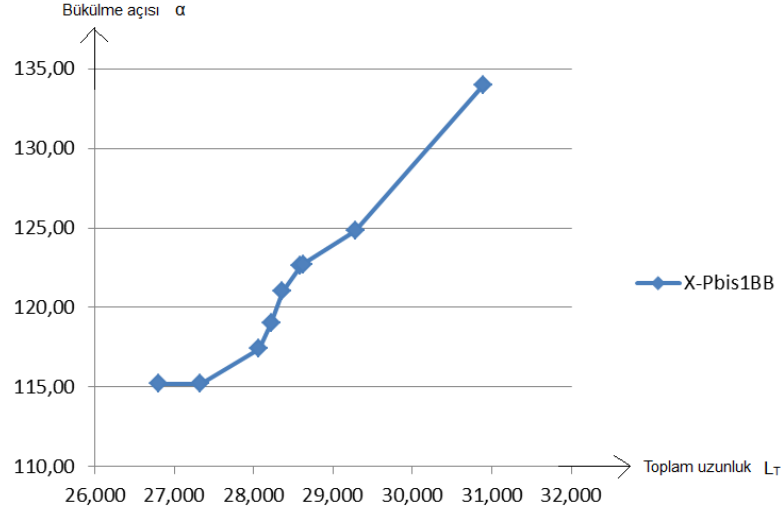
Şekil 6.19 X-PbisnBB serilerinde ortalama global yumuşaklığın bükülme açısına etkisi

### 6.7 Çekirdek ve Molekül Uzunluğu

Substitüent içeren X-PbisnBB serilerinin çekirdek ve molekül uzunluğu Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Yöntemi (DFT) ile geometri optimizasyonu yapıldıktan sonra ayrı ayrı hesaplanmıştır. Çizelge 6.41-44 da X-Pbis1BB, X-Pbis4BB-2, X-Pbis5BB ve X-Pbis8BB-3,7 serilerine ait moleküllerin çekirdek ( $L_c$ ) ve toplam ( $L_T$ ) uzunluğu gösterilmiştir. Çekirdek uzunluğu; muz-şekilli molekülün alkoksi zincirleri arasındaki mesafedir. Toplam uzunluk ise; muz-şekilli molekülün alkoksi zincirindeki son karbonlar arasındaki mesafe olarak hesaplanmıştır.

Substitüentli serilerde (X-PbisnBB) en büyük çekirdek ve toplam uzunluğa sahip moleküller genelde Cl ve CN içeren moleküller, en küçük çekirdek ve toplam uzunluğa sahip olanlar ise  $\text{NO}_2$  içeren moleküller sahiptir.

Bükülme açısıyla toplam molekül uzunluğu  $L_T$  arasında doğal olarak arttırıcı bir etki elde edilmiştir (Şekil 6.20). Kanatlar arasındaki mesafe ne kadar büyük olursa bükülme açısı da o kadar geniş olacaktır.



Şekil 6.20 X-Pbis1BB serisinde toplam uzunluğun bükülme açısına etkisi

Çizelge 6.41 X-Pbis1BB molekül serisinin Çekirdek ve Toplam Uzunluğu

<b>Molekül</b>	<b><math>L_C</math></b> <b>(Å)</b>	<b><math>L_T</math></b> <b>(Å)</b>
Pbis1BB	26.155	28.220
F Pbis1BB	27.422	29.277
Br Pbis1BB	27.561	28.586
Cl Pbis1BB	28.350	30.894
NO <sub>2</sub> Pbis1BB	25.248	26.797
OH Pbis1BB	26.665	28.066
CN Pbis1BB	27.534	28.621
CF <sub>3</sub> Pbis1BB	27.153	28.357
CH <sub>3</sub> Pbis1BB	26.006	27.327

Çizelge 6.42 X-Pbis4BB-2 Molekül Serisinin Çekirdek ve Toplam Uzunluğu

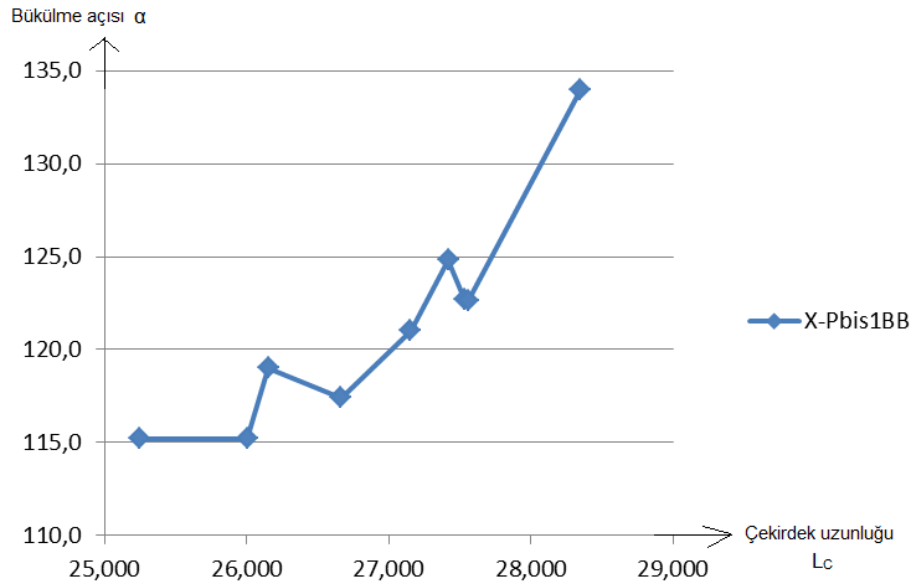
<b>Molekül</b>	<b>L<sub>C</sub></b> <b>( Å )</b>	<b>L<sub>T</sub></b> <b>( Å )</b>
Pbis4BB-2	26.107	34.865
F Pbis4BB-2	27.467	36.413
Br Pbis4BB-2	27.562	35.718
Cl Pbis4BB-2	27.059	36.306
NO <sub>2</sub> Pbis4BB-2	25.304	32.952
OH Pbis4BB-2	26.641	34.915
CN Pbis4BB-2	27.588	35.976
CF <sub>3</sub> Pbis4BB-2	27.172	35.246
CH <sub>3</sub> Pbis4BB-2	26.209	34.337

Çizelge 6.43 X-Pbis5BB Molekül Serisinin Çekirdek ve Toplam Uzunluğu

<b>Molekül</b>	<b>L<sub>C</sub></b> <b>( Å )</b>	<b>L<sub>T</sub></b> <b>( Å )</b>
Pbis5BB	26.400	37.502
F Pbis5BB	25.708	35.324
Br Pbis5BB	27.616	37.526
Cl Pbis5BB	26.868	38.380
NO <sub>2</sub> Pbis5BB	25.255	34.659
OH Pbis5BB	25.721	35.306
CN Pbis5BB	27.659	37.677
CF <sub>3</sub> Pbis5BB	27.348	37.433
CH <sub>3</sub> Pbis5BB	25.873	35.413

Çizelge 6.44 X- Pbis8BB-3,7 Molekül Serisinin Çekirdek ve Toplam Uzunluğu

Molekül	$L_C$ (Å)	$L_T$ (Å)
Pbis8BB-3,7	26.271	44.125
F Pbis8BB-3,7	27.558	46.617
Br Pbis8BB-3,7	27.419	44.263
Cl Pbis8BB-3,7	26.734	44.712
NO <sub>2</sub> Pbis8BB-3,7	25.201	40.217
OH Pbis8BB-3,7	26.495	42.675
CN Pbis8BB-3,7	27.432	44.315
CF <sub>3</sub> Pbis8BB-3,7	27.120	43.651
CH <sub>3</sub> Pbis8BB-3,7	25.811	41.309



Şekil 6.21 X-Pbis1BB serisinde çekirdek uzunluğunun bükülme açısına etkisi

Çekirdek uzunluğu  $L_C$  ise substitüentlerin bükülme açısı üzerindeki etkisini açıkça göstermektedir. Çekirdek uzunluğu aslında substitüentin sterik etkisini göstermektedir.

Şekil 6.21 den görüldüğü gibi çekirdek uzunluğunun artması bükülme açısını genişletmektedir. Ancak OH ve Br içeren moleküllerde konjugasyon nedeniyle bir sapma gözlenmiştir.

## 6.9 Genel Sonuç

İncelenen tüm bükülmüş çekirdekli sıvı kristal moleküllerinde alkoksi zincir uzunluğu arttıkça toplam enerji azalmaktadır. Substitüentler genelde molekülü termodinamik olarak daha kararlı yapmaktadır. En düşük enerjili molekül Br içeren moleküllerdir. Substitüentler, özellikle NO<sub>2</sub> ve OH grupları, elektronegativiteleri nedeniyle dipol moment üzerinde büyük etki yapmaktadır. İncelenen tüm serilerde NO<sub>2</sub> içeren moleküler en polar moleküllerdir. Dipol moment bileşenlerinden, dipol momente en büyük katkı y-bileşeninden olmaktadır. Bunun sonucu olarak moleküllerde polarlaşma meydana gelmekte ve moleküller polarizasyon eksenini boyunca simetrik tabakalar halinde dizilebilmektedir.

Elde edilen hesapsal sonuçlar Watanabe [58] ve çalışma arkadaşlarının hesapladığı bağ değerleri ile, Cacelli [50] ve çalışma arkadaşlarının hesapladığı dihedral açılar ve merkezi fenilen halkasının kanatlarındaki yakın olan fenilen halkaları ile yaptığı açı literatürdeki deneysel değerlerle büyük uyum göstermektedir. Merkezi fenilen halkasının 4 pozisyonuna bir substitüentin takılması fenilen halkasının elektron yoğunluğunu arttırmakta böylece B fazı meydana getirme olasılıkları artmaktadır. Cl substitüenti hariç incelenen moleküllerin tümünde kanatlar arasındaki bükülme açısı 109-130° sınırları arasındadır. Cl içeren moleküllerde ise klorun ester grubundaki oksijeni itmesi nedeniyle açı bu sınırlar dışına yükselmektedir. Bükülme açısındaki değişiklikler substitüentlerin elektronegativitesi, elektron ilgisi, substitüent hacmi ve global yumuşaklıklarına bağlıdır.

## KAYNAKLAR

- 
- [1] Pelzl G., Wirth I. ve Weisfflog W., (2001). "The first 'banana phase' found in an original Vorlander substance", *Liquid Crystals*, 28, 7: 969- 972.
- [2] Amaranatha Reddy R. ve Tschierske C., (2005). "Bent-core liquid crystals: polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems", *J. Mater. Chem.*, 16: 907–961.
- [3] Goodby J. W., Saez I. M., Cowling S. J., Görtz V. , Draper M., Hall A. W., Sia S., Cosquer G., Seung-Eun, ve Rayne E. P., (2008). "Transmission and Amplification of Information and Properties in Nanostructured Liquid Crystals", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47: 2754 – 2787.
- [4] Vorlander D. ve Apel A., (1932). *Ber. Dtsch. Chem.* 65, 1101.
- [5] Matsunaga Y. ve Miyamoto S.,(1993) *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 237, 311 .
- [6] Tschierske C. ve Dantlgraber G. , (2003). "From antiferroelectricity to ferroelectricity in smectic mesophases formed by bent-core molecules", *Indian Academy of Sciences*, 61, 2: 455–481.
- [7] Niori T., Sekine T, Watanabe J., Furukawa T. ve Takezoe,H. (1996). "Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules", *J. Muter. Chem.*, 6,7: 1231-1233.
- [8] Eikelschulte, F., Yakovenko, S., Paschek, D. ve Geiger, A., (2000) "Electrostatic properties of cyano-containing mesogens", *Liquid Crystals*, 27, 9: 1137
- [9] Stewart, J.J.P.; (1990) *Reviews in Computational Chemistry*, Edited by Lipkowitz, K.B.,Boyd,D.B., VCH Publishersa Inc., USA.
- [10] Atkins, P.W.,(1998). *Physical Chemistry*, Sixth edition, Oxford University Press.
- [11] Levine, I.N.(1983), *Quantum Chemistry*, Allyn ve Bacon Inc., Boston.
- [12 ] Kılıç M. ve Çınar Z.,(2007). "Structures and mesomorphic properties of cyano-containing calamitic liquid crystal molecules", *Journal of Molecular Structure*

theochem, 808: 53–61.

- [13] Keith C., Lehmann A., Baumeister U., Prehm M. ve Tschierske C.,(2010). “Nematic phases of bent-core mesogens”, *Soft Matter*, 2010, 6, 1704–1721.
- [14] Weissflog W., Nadasi H., Dunemann U., Pelzl G., Diele S., Eremin A. ve Kresse H.,(2001). “Influence of lateral substituents on the mesophase behaviour of banana-shaped mesogens”, *J. Mater. Chem.*, 11: 2748–2758.
- [15] Ocak H, Bilgin-Eran B., Prehm M., Schymura S., Lagerwall J. P. F. ve Tschierske C.,(2011). “Effects of chain branching and chirality on liquid crystalline phases of bent-core molecules: blue phases, de Vries transitions and switching of diastereomeric states”, *Soft Matter*, 7,8266–8280.
- [16] Pelzl G., Diele S. ve Weissflog W., (1999). “Banana-Shaped Compounds A New Field of Liquid Crystals” *Adv. Mater.*, 11, 707-724.
- [17] Singh S. ve Dunmur D. A.,(2002). *Liquid Crystals: Fundamentals*, World Scientific Publishing Co.,Singapore
- [18] Demus, D. Zashke H., (1984). *Flüssige Kristalle in Tabellen*, 2, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie DVG, Leipzig.
- [19] Colling P. ve Hird, M. ; (2001) “Introduction to Liquid Crystals, Chemistry And Physics”, Taylor & Francis Ltd.,UK, England.
- [20] Demus D., Goodby J., Gray G.W, Spiess H.-W., Vill, V., (1998) “Handbook of Liquid Crystals”, Wiley-VCH.
- [21] Kelly S. M., Neill M. O., (2000). *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, edited by H.S. Nalwa, 7: Liquid Crystals, Display and Laser Materials, UK.
- [22] Khoo Iam-Choon,(2007). *Liquid crystals*, Second Edition ,Wiley & Sons, Inc, New Jersey.
- [23] Chandrasekhar S. ve Ranganath G., (1990) “Discotic liquid crystals”, *Rep. Prog. Phys.*, 53: 57-84, UK.
- [24] Singh S.,(2000). “Phase transitions in liquid crystals”, *Physics Reports* 324:107
- [25] Takezoe H. ve Takanishi Y.,(2006). “Bent-Core Liquid Crystals: Their Mysterious and Attractive World”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 45, 2A:597–625.
- [26] Nadasi H., (2004). Bent-core Mesogens substituent effect and phase behavior, Doktora tezi, Grades doctor rerum naturalium, Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle, Wittenberg.
- [27] Thisayukta J., Niwano H., Takezoe H. ve Watanabe J., (2001) “Effect of chiral dopant a helical Sm1 phase of banan-shaped N-n-O-PIMB molecules”, *J. Mater. Chem.*, 11,11: 2717-2721.
- [28] Brand H. R., Cladis P. E. ve Pleiner H.,(1998). “Macroscopic properties of smectic C-G liquid crystals”, *Eur. J. Phys. (B)*, 6: 347-353.

- [29] Schen D.,(2000). Syntheses and Mesophase Characterizations of Novel Bent-Core Molecules, Grades doctor rerum naturalium, Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät, Martin-Luther -Universität Halle, Wittenberg.
- [30] Weissflog W., Lischka C., Benne I., Scharf T., Pelzl G., Diele S. ve Kruth H.,(1998). Proc. SPIE 3319:14.
- [31] Heppke G., Krüerke D., Löhning C., Löttsch D., Rauch S. ve Sharma N. K., (1997). presented at Feributuger Arbeitstagung Flüssige Kristalle, Freiburg.
- [32] Link D. R., Natale G., Shao R., Macleannan J. E., Clark N. A., Korblova E. ve Walba D.M., (1997). "Spontaneous formation of macroscopic chiral domains in a fluid smectic phase of achiral molecules" Science 278:1924-1927.
- [33] Salfetnikova J., Schmalfuss H., Nadasi H., Weissflog W. ve Kresse H., (2000). "Dielectric characterization of B-3 and B -4 phases", Liq. Cryst, 27: 1663-1667
- [34] Coleman D. A., Fernsler J., Chatth am N., Nakata M., Takanishi Y., Korblova E., LinkD. R., Shao R.-F., Jang W. G., Macleann an J. E., Mondainn-Monval O., Boyer C., Weissflog W., Pelzl G., Chien L.-C., Zasadzinski J., Watanabe J., Walba D. M., Takezoe H. ve Clark N.,(2003). "Polarization-modulated smectic liquid crystal phases",Science, 301, 1204-1211.
- [35] Schröder M. W., Pelzl G., Dunemann U. ve Weissflog W.,(2004). "Influence of lateral substituents on the mesophase behaviour of bent-core resorcinol derivatives" Liq. Cryst., 31: 633-637.
- [36] Popelier,P., (2000). Atom in Molecules , Pearson Education, USA
- [37] Foresman J.B. ve Frish E., (1996). Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian Inc.,USA.
- [38] Leach, A.R., (2001). Molecular Modelling Prcinciples and Applications, 2<sup>nd</sup> Ed.,Pearson Education Limited.
- [39] Çınar, Z., (1988). Kuantum Kimyası , Çağlayan Kitabevi, 2.Baskı, Beyoğlu, İstanbul.
- [40] Hanna, M.W. (1981), Quantum Mechanics in Chemistry, 3rd Ed., Benjamin/Cummings Pub. Co., Massachusetts.
- [41] Lowe,J.P. (1993). Quantum Chemistry, 2<sup>nd</sup> Ed., Academic Press, USA
- [42] Atkins P.W. ve Friedman, R.S.(1997), Molecular Quantum Mechanics, 3rd Ed., Oxford Univertsity Pres Inc., New York.
- [43] Rogers D. W., (1990). Computational Chemistry Using the PC, John Wiley & Sons, New Jersey.
- [44] Clark, T.(1995). A Handbook of a Computational Chemistry, John Wiley ve Sons Inc.,USA.
- [45] Jurema M.W. ve G.C. Shields,(1993). "Ability of the PM3 quantum-mechanical method to model intermolecular hydrogen bonding between neutral molecules", Journal of Computational Chemistry,14: 89-104.

- [46] Mueller M., (2001). *Fundamentals of Quantum Chemistry Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations*, Kluwer Academic/ Plenum Publishers , New York.
- [47] Perdew J. P. ve Kurth S.,( 2003). *Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century*, Springer-Verlag Berlin.
- [48] Cramer C. J.,(2004). *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models*, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd, England, West Sussex.
- [49] Bowen J. P., Allinger N. L., (1991). *Rev. Comput. Chem.* 2, 81.
- [50] Cacelli I., Prampolini G.,(2005). “DFT conformational study of banana-shaped mesogens”, *Chemical Physics*, 314 : 283–290.
- [51] Spartan PRO ,(1999). Wavefunction, Inc., CA, USA.
- [52] Gaussian 98W, (1998).Gaussian Inc.,Revision 6.0, Pittsburgh, USA.
- [53] Gauss View05,(2008). Gaussian Inc,Wallingford,USA.
- [54] Stewart, J.J.P., (1990). *Reviews in Computational Chemistry*, Edited by Lipkowitz, K.B.,Boyd,D.B., VCH Publishersa Inc., USA.
- [55] Wells P. R (1968).“Group Elektronegativities” *Prog. Phys.Org. Chem.*,6:111.
- [56] Hartung H., Stettler A. ve Weissflog W.(2000). “Crystal structures of mesogens with a bent molecular shape:4,6-dichloro-1,3-phenylenebis-[4-(4-n-alkyloxyphenylimino methyl) benzoates] ”, *Journal of Molecular Structure*, 526: 31–40.
- [57] Yang W. ve Parr R. G. (1985). “Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theoryof metals and catalysis”, *Proc. Nati. Acad. Sci.*, 82: 6723-6726, USA.
- [58] Imase T., Kawauchi S. ve Watanabe J., (2000) “Conformational analysis of 1,3- benzenediol dibenzoate as a model of banana-shaped molecules forming chiral smectic phases”, *Journal of Molecular Structure*, 560 :275-281.
- [59] Sui D., Hou Q., Chai J., Ye L. , Zhao L., Min L. ve Jiang S. (2008) “Symmetric bi- pyridyl banana-shaped molecule and its intermolecular hydrogen bonding liquid crystalline complexes”, *Molecular Structure* 891: 312–316.
- [60] Reddy R. A. ve Sadashiva B. K., (2010) .“Influence of fluorine substituent on the mesomorphic properties of five-ring ester banana-shaped molecules”, *Liquid Crystals*, 30 (9 ): 1031-1050.

## ÖZGEÇMİŞ

---

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Nikolaos SARIYANİDİ  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 04-08-1984, İstanbul  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-posta** : nikosar@mail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Öğretmenliği	İstanbul Üniversitesi	2009
Lisans	Kimya	İstanbul Üniversitesi	2007
Lise	Fen-Matematik	Özel Zoğrafyon Lisesi	2002

### İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2009	Özel Fener Lisesi	Kimya Öğretmeni